אורים
ותמים
LUX ET VERITAS

YALE UNIVERSITY
LIBRARY

STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

148. BAND

MIT 241 FIGUREN IM TEXT UND 3 PORTRÄTS

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Alle Rechte vorbehalten

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Printed in Germany

1
Z37
148

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Inhalt des 148. Bandes

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 4. März 1957)

Seite

DAVIS, W. R., Über „starke" und „quasi-starke" Erhaltungssätze allgemein kovarianter Feldtheorien und ihre allgemeinen differenziellen Identitäten. (Eingegangen am 29. November 1956) 1

HEILAND, G., Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. November 1956) 15

HEILAND, G., Zur Theorie der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche von Halbleitern. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. November 1956) 28

MÖLLENSTEDT, G., und M. KELLER, Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Dezember 1956) 34

KERN, E., Die Bestimmung der optischen Konstanten von Neodym im sichtbaren Spektralgebiet und im nahen Ultrarot. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Dezember 1956) 38

FUCKS, W., und K. TESCH, Elektrische Leitfähigkeit in Elektrolyten bei hohen Feldstärken. Grenzeffekt. Höhere Konzentrationen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Dezember 1956) 53

MEYER, G., Über die Abhängigkeit der charakteristischen Energieverluste von Temperatur und Streuwinkel. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Dezember 1956) 61

SCHÜCKING, E., Nichtstatische kugelsymmetrische Lösungen der Vakuumfeldgleichungen in der erweiterten Gravitationstheorie. (Eingegangen am 17. Dezember 1956) 72

PETERS, B., Über die Anwendbarkeit der Be^{10}-Methode zur Messung kosmischer Strahlungsintensität und der Ablagerungsgeschwindigkeit von Tiefseesedimenten vor einigen Millionen Jahren. (Eingegangen am 27. Dezember 1956) 93

HELLWEGE, K.-H., U. JOHNSEN, H. G. KAHLE und G. SCHAACK, Zeeman-Effekt und Kristallfeld des hexagonalen Europiumäthylsulfats. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. November 1956) 112

SCHMIDT, H.-W., Abbremsung schneller Neutronen in Medien mit hoher Ordnungszahl. (Eingegangen am 21. Dezember 1956) 128

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 3. April 1957)

Porträt CH. GERTHSEN, * 21. November 1894 — † 8. Dezember 1956

KOPPE, H., Der Grundzustand eines Elektronengases. (Eingegangen am 18. Januar 1957) 135

REIK, H. G., Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. I. Einkomponentensysteme. (Eingegangen am 19. Januar 1957) 156

Seite

HAAS, R., Untersuchungen über den Energieverlust langsamer Elektronen in Stickstoff. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Januar 1957) . 177

PETZOLD, J., Zur Deutung fünfdimensionaler Feldgleichungen. (Eingegangen am 30. November 1956) 192

GOBRECHT, H., H. HAMISCH und A. TAUSEND, Der piezoelektrische Effekt beim Selen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1956) . 209

GOBRECHT, H., und H. HAMISCH, Zur Feldstärkeabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Seleneinkristallen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Januar 1957) 218

MARSCHALL, H., und TH. SCHMIDT, Eine Bemerkung zur Häufigkeit der durch μ-Mesonen katalysierten Kernprozesse in flüssigem Wasserstoff. (Eingegangen am 11. Februar 1957) 233

HORTON, G. K., Zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten kubischer Gitter. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 31. Dezember 1956) 236

SRIVASTAVA, G. P., Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 19. Januar 1957) . . 242

NEDOLUHA, A., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien. (Eingegangen am 8. Januar 1957) 248

RICHTER, E., Die Theorie magnetohydrodynamischer Wellen bei Verwendung des Energie-Impuls-Tensors von ABRAHAM. (Eingegangen am 20. Februar 1957) 253

HÄFELE, H. G., Analyse von ultraroten Absorptionsspektren verschiedener Nitrat-Kristalle im Rahmen des Einzellen-Modells. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Januar 1957) 262

Drittes Heft

(Abgeschlossen am 8. Mai 1957)

Porträt W. BOTHE, * 8. Januar 1891 — † 8. Februar 1957

GOBRECHT, H., F. NIEMECK und K.-E. BOETERS, Über die Wirkung verschiedener Gase und Dämpfe auf die Halbleitereigenschaften aufgedampfter Bleiselenidschichten. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Januar 1957) 281

HOFFMANN, K.-W., Zur Isomerie von ^{114}Indium. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Januar 1957) 298

HOFFMANN, K.-W., Die Lichtausbeute von Anthracen für Elektronen von 20 bis 160 keV. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Januar 1957) 303

BOCCHIERI, P., und A. LOINGER, Einige Bemerkungen über die Frage der verborgenen Parameter. (Eingegangen am 11. Januar 1957) 308

SCHMIDT, G., Zwei Versuche zum elektromechanischen Verhalten von Bariumtitanatkeramik im Curie-Gebiet. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Februar 1957) 314

BÜLOW, H., Elektronenbeugungsaufnahmen von neuartigen Zinn—Wismut-Legierungen. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Januar 1957) 321

REIK, H. G., Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. II. Mehrkomponentensysteme. (Eingegangen am 4. März 1957) 333

VOGEL, J. K., Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Februar 1957) 355

GRIEM, H., Über den Stark-Effekt der Balmer-Linien, emittiert aus einem Wasserstoffkanalstrahl im inhomogenen elektrischen Feld. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Februar 1957) 374

Seite

MÜSER, H. A., Thermodynamische Behandlung von Elektronenprozessen in Halbleiter-Randschichten. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Februar 1957) 380

BECKER, C. H., Radiation magnetization. With 6 Figures in the text. (Eingegangen am 25. Februar 1957) 391

BURMEISTER, J., Der Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Einkristallen mit Kalziumchloridzusatz. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Januar 1957) . . . 402

Viertes Heft

(Abgeschlossen am 22. Juni 1957)

SCHÖPF, H.-G., Die Energiestromgeschwindigkeit im elektromagnetischen Feld. (Eingegangen am 5. Dezember 1956) 417

KAEPPELER, H. J., Zum Problem des Energietransports in chemisch reagierenden Plasmen. (Eingegangen am 4. April 1957) 425

RAYCHAUDHURI, A., Electronic energy bands in model three dimensional lattices. (Eingegangen am 25. Februar 1957) 435

KOHLER, M., Invariante Flächen der Elektrodynamik. (Eingegangen am 9. April 1957) 443

MATEJEC, R., Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Halogensilber-Einkristallen. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Februar 1957) . 454

DOFFIN, H., und H. KULENKAMPFF, Untersuchungen zur Richtungsverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. März 1957) 496

HAUG, A., Zur Einführung der Wechselwirkungsglieder bei polaren und nichtpolaren Festkörpern. (Eingegangen am 11. April 1957) 504

ZĂGĂNESCU, M., Über die hereditäre Elektrodynamik. (Eingegangen am 28. Januar 1957) 508

HAUG, A., und A. SCHÖNHOFER, Energiebandaufspaltungen und Zwischenbandterme bei Verschiebung von Gitteratomen im Festkörper. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. April 1957) 513

REIMER, L., Untersuchung der magnetischen Eigenschaften aufgedampfter Eisenschichten mit Hilfe des Faraday-Effektes. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. April 1957) 527

ZICKENDRAHT, W., Doppelte Coulomb-Anregung bei der Streuung von Kernen an Kernen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. April 1957) . 533

Fünftes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen am 22. Juli 1957)

Porträt W. LENZ, * 8. Februar 1888 — † 30. April 1957

FEYERABEND, P. K., Zur Quantentheorie der Messung. (Eingegangen am 6. Mai 1957) 551

HEINTZE, J., Nachweis der Polarisation der β-Teilchen von $Sr^{90} + Y^{90}$. (Eingegangen am 25. Mai 1957) 560

KLUCKOW, R., Zur Messung des zeitlichen Anstiegs des Stromes beim statischen Durchschlag. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. April 1957) 564

MANG, H. J., Zur Theorie des α-Zerfalls (insbesondere der Kerne in der Umgebung von Pb^{208}). Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 23. April 1957) 582

ECKER, G., Das Mikrofeld in Gesamtheiten mit Coulombscher Wechselwirkung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. April 1957) 593

Seite

MEISSNER, W., Supraleiter im Magnetfeld beim Durchgang durch das kritische Temperatur-Feld-Gebiet. (Eingegangen am 3. April 1957) 607

NÄBAUER, M., Theoretische Untersuchungen über die Stabilität einer zylindrischen Phasengrenzfläche zwischen Supra- und Normalleiter im zirkularen Magnetfeld. A. Verhalten bei virtuellen, infinitesimalen, räumlich periodischen Wellungen der Grenzfläche. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. April 1957) 612

MATARÉ, H. F., and H. A. R. WEGENER, Oriented growth and definition of medium angle semiconductor bicrystals. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 31. Dezember 1956) 631

BARTH, N., Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Mangan. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Mai 1957) 646

BÜHRING, W., und O. HAXEL, Anregung der Röntgen-K-Strahlung von Ni, Cu und Mo durch Po^{210}-α-Teilchen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Mai 1957) 653

Autorenverzeichnis 662

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 1—14 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule, Hannover

Über „starke" und „quasi-starke" Erhaltungssätze allgemein kovarianter Feldtheorien und ihre allgemeinen differenziellen Identitäten

Von

W. R. Davis

(Eingegangen am 29. November 1956)

Allgemein kovariante Feldtheorien, die einem Variationsprinzip äquivalent sind, das im wesentlichen zwei Feldgrößen (die allgemeiner als Tensoren sind), die unabhängig voneinander variiert werden, einschließt, werden hier betrachtet. Mit Hilfe der Ideen und der Schreibweise von Bergmann und Mitarbeitern werden die „starken" Erhaltungssätze (d.h. solche, die unabhängig davon gelten, ob die Feldgleichungen erfüllt sind oder nicht) durch die Bianchi-Identitäten formuliert. Die allgemeinen differenziellen Identitäten, die dem Variationsprinzip entsprechen, werden abgeleitet und führen neben den „starken" Erhaltungssätzen auch zu dem Superpotential des „starken Energie-Impuls-Tensors". Für Theorien dieses Typus findet man in der Struktur des „starken Energie-Impuls-Tensors" ein Glied von der Form einer reinen Divergenz, das als ein weiterer Beitrag zu dem „Vierer-Impuls" betrachtet werden kann. Die Bedeutung „quasi-starker" Erhaltungssätze (d.h. wo eine oder mehrere aber nicht alle Feldgleichungen als identisch erfüllt angenommen werden) wird hinsichtlich der Bewegungsgleichungen für Probeteilchen betrachtet. Um ein Beispiel dieser allgemeinen Resultate zu zeigen, werden sie explizit auf Einsteins einheitliche Feldtheorie von 1953 angewandt, wobei sich Erhaltungssätze sowohl in der Form einer einfachen Divergenz als auch einer kovarianten Divergenz ergeben.

1. Einleitung

Einsteins allgemeine Relativitätstheorie stellt eine in 40 Jahren „kampferprobte konsequente"[1] reine Feldtheorie* der Gravitation dar und gibt uns daher ein wichtiges Beispiel einer wesentlich nichtlinearen allgemein kovarianten Feldtheorie. Dieses erklärt natürlich das Interesse an der allgemeinen Relativitätstheorie als ein Modell, welches als wichtiger Ausgangspunkt für einheitliche Feldtheorien dient und an der wichtigeren Frage nach der zugrunde liegenden Struktur allgemein kovarianter Feldtheorien.

---

* Mit „reiner Feldtheorie" meinen wir eine Feldtheorie, wo die Feldgleichungen alles ohne zusätzliche Annahmen bestimmen, einschließlich der Bewegung von Probeteilchen. In der Tat hat Wheelers[1] Entdeckung von „Geonen" dem Ausdruck „reine Feldtheorie" hinsichtlich der allgemeinen Relativitätstheorie eine neue Bedeutung gegeben, da die Theorie nicht nur die Bewegung von Probekörpern, sondern auch die Existenz der Körper selbst erklärt.

[1] Wheeler, J.A.: Phys. Rev. **97**, 511 (1955).

Im Laufe ihrer Versuche, die fundamentalen Beiträge der allgemeinen Relativitätstheorie und des Quantisierungsprozesses zu unserem heutigen Wissen zu untersuchen, haben BERGMANN und Mitarbeiter[2–6] (1949 bis 1953) einen sehr allgemeinen Formalismus, der hier gebraucht werden wird, entwickelt, welcher für diese Aufgabe gut geeignet ist. Ihre Analyse behandelt sog. skeletonisierte nichtlineare Feldtheorien, d.h. Theorien, in die keine besondere geometrische Struktur eingeführt worden ist. Sie haben die Wichtigkeit der „starken" Erhaltungssätze und der zugrunde liegenden differenziellen Identitäten solcher Theorien hervorgehoben. Diese Identitäten erlauben es unter anderem, das Superpotential der Theorie zu formulieren, welches für die Untersuchung der Bewegungsgleichungen von Probeteilchen, die als singuläre Bereiche dargestellt werden, von Wert sein dürfte und für die Untersuchung der „Energie" der singulären Lösungen der Feldgleichungen sehr nützlich ist (vgl. z.B. ZATZKIS[7]).

Diese Identitäten und Erhaltungssätze können für den besonderen Fall der allgemeinen Relativitätstheorie in vielen Artikeln und Büchern gefunden werden (vgl. z.B. TOLMAN[8]). Für allgemeinere Theorien, die durch das affine (nicht-RIEMANNsche) geometrische Modell gegeben sind, welches als Grundlage für die Formulierung einheitlicher Feldtheorien gedient hat [9–11], ist die Wichtigkeit dieser differenziellen Identitäten im besonderen von SCHRÖDINGER[12, 13] hervorgehoben worden.

Es ist hier unsere Absicht, den Formalismus von BERGMANN und Mitarbeitern detaillierter auf einen Fall anzuwenden, der in gewisser Hinsicht allgemeiner ist als die Fälle, die von ihnen betrachtet wurden, nämlich ein Fall, wo das Variationsprinzip, das der Theorie zugrunde liegt, eine Funktion von zwei unabhängigen Feldgrößen mit verschiedenen Transformationsgesetzen ist (welches augenscheinlich PALATINIs Variationsprinzip entspricht). In anderer Hinsicht ist der allgemeine Fall etwas spezieller als die in den obenerwähnten Arbeiten betrachteten Fälle, da die Transformationsgesetze der Feldgrößen so gewählt werden,

---

[2] BERGMANN, P. G.: Phys. Rev. **75**, 680 (1949).

[3] BERGMANN, P. G., u. J. H. M. BRUNINGS: Rev. Mod. Phys. **21**, 480 (1949).

[4] ANDERSON, J. L., u. P. G. BERGMANN: Phys. Rev. **83**, 1018 (1951).

[5] BERGMANN, P. G., u. R. SCHILLER: Phys. Rev. **89**, 4 (1953).

[6] HELLER, J.: Phys. Rev. **81**, 946 (1951).

[7] ZATZKIS, H.: Phys. Rev. **81**, 1023 (1951).

[8] TOLMAN, R. C.: Relativity Thermodynamics and Cosmology. Oxford: Clarendon Press 1934.

[9] EINSTEIN, A.: The Meaning of Relativity, 4. Aufl. Princeton: University Press 1953.

[10] KURSUNOGLU, B.: Phys. Rev. **88**, 1369 (1952).

[11] SCHRÖDINGER, E.: Proc. Roy. Irish Acad. **51**, 163 (1947); **52**, 205 (1948).

[12] SCHRÖDINGER, E.: Proc. Roy. Irish. Acad. **52**, 1 (1948).

[13] SCHRÖDINGER, E.: Proc. Roy. Irish Acad. **54**, 79 (1951).

daß sie mit den Transformationsgesetzen von Größen der affinen Geometrie nah verwandt sind. Jedoch schließen die hier betrachteten Transformationsgesetze der Feldgrößen immer noch die Spinoranalyse und eine verallgemeinerte Form der Eichtransformation von WEYLs[14] Geometrie und sog. λ-Transformationen, wie in EINSTEINs[9] einheitlicher Feldtheorie, ein.

Wir leiten für diesen Fall die allgemeinen differenziellen Identitäten ab, die den Theorien entsprechen, die durch das gerade erwähnte Variationsprinzip beschrieben werden. Die „starken" Erhaltungssätze in der Form einer gewöhnlichen Divergenz werden formuliert. Wir finden, daß der Tensor, für den ein „starker" Erhaltungssatz gilt, einen Teil enthält, der selbst noch die Form einer reinen Divergenz hat. Dieses führt zu einem weiteren Beitrag zum „Vierer-Impuls" eines Teilchens, welches als singulärer Bereich dargestellt wird.

Als Beispiel der obenerwähnten Resultate und Diskussionen spezialisieren wir die Resultate für eine einheitliche Feldtheorie des Typus, wie sie kürzlich von EINSTEIN[9] vorgeschlagen wurde. Dann betrachten wir Erhaltungssätze in der Form einer kovarianten Divergenz für dieses spezielle Beispiel, deren Formulierung uns im allgemeinen zu „quasi-starken" Erhaltungssätzen führen wird. Die mit diesen verbundenen Zweideutigkeiten hinsichtlich der Bewegungsgleichungen für Probeteilchen, die als singuläre Bereiche dargestellt werden, werden kurz betrachtet.

2. Das Variationsprinzip und die verallgemeinerten BIANCHI-Identitäten

Wir werden hier Theorien betrachten, die einem Variationsprinzip der Form

$$\delta \iiiint L[\Psi_A, \Psi_{A,\sigma}, \Gamma_\Sigma, \Gamma_{\Sigma,\sigma}]\, d_4 x = 0 \qquad (\sigma = 1, \ldots, 4) \tag{1}$$

äquivalent sind, wo L als eine invariante Dichte angesehen wird, die eine Funktion der allgemeinen Feldgrößen Ψ_A und Γ_Σ und ihrer ersten partiellen Ableitungen ist. Die Natur der Feldgrößen Ψ_A und Γ_Σ ist durch ihre infinitesimalen Transformationsgesetze näher bestimmt, welche gegeben sind durch*:

$$\delta \Psi_A = {}^1F_{A\sigma}^{B\mu} \Psi_B \xi^\sigma{}_{,\mu} - \Psi_{A,\sigma} \xi^\sigma, \tag{2}$$

$$\delta \Gamma_\Sigma = {}^1C_{\Sigma\sigma}^{\Lambda\mu} \Gamma_\Lambda \xi^\sigma{}_{,\mu} + {}^2C_{\Sigma\sigma}^{\mu\lambda} \xi^\sigma{}_{,\mu,\lambda} - \Gamma_{\Sigma,\sigma} \xi^\sigma. \tag{3}$$

* Es wird hier implizit angenommen, daß die F und C Bedingungen erfüllen, die notwendig sind, damit (2) und (3) die Gruppeneigenschaft besitzen, nämlich, daß der Kommutator zweier aufeinanderfolgender Transformationen eine Transformation desselben Typus ist[4]. Die Glieder mit $\Psi_{A,\sigma} \xi^\sigma$ und $\Gamma_{\Sigma,\sigma} \xi^\sigma$ in (2) und (3) sind Transportglieder, die notwendig sind, da die Differenzen an demselben Koordinatenpunkt genommen werden.

[14] WEYL, H.: Raum-Zeit-Materie, 5. Aufl. Berlin: Springer 1923.

Die F und C werden hier als unabhängig von dem Koordinatensystem sowohl als von den Koordinatenwerten angenommen, und die ξ^σ sind unabhängige willkürliche Funktionen, die im allgemeinen Fall nicht geometrisch interpretiert werden.

Wenn wir die angedeutete Variation von (1) nehmen (mit Annahme, daß $\delta\Psi_A$ und $\delta\Gamma_\Sigma$ an der Grenze verschwinden), erhalten wir:

$$\iiiint \left\{ \frac{\delta L}{\delta \Psi_A} \delta \Psi_A + \frac{\delta L}{\delta \Gamma_\Sigma} \delta \Gamma_\Sigma \right\} d_4 x = 0 \tag{4}$$

(wo $\delta L/\delta\Psi_A$ und $\delta L/\delta\Gamma_\Sigma$ funktionale oder HAMILTONsche Ableitungen sind). Da die $\delta\Psi_A$ und $\delta\Gamma_\Sigma$ unabhängig voneinander variiert werden, bekommen wir die (EULER-LAGRANGE) Feldgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} L^A &\equiv \frac{\delta L}{\delta \Psi_A} \equiv \frac{\partial L}{\partial \Psi_A} - \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\sigma}} = 0, \\ L^\Sigma &\equiv \frac{\delta L}{\delta \Gamma_\Sigma} \equiv \frac{\partial L}{\partial \Gamma_\Sigma} - \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\sigma}} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wenn man nun mit Hilfe von (2) und (3) für $\delta\Psi_A$ und $\delta\Gamma_\Sigma$ in (4) explizit substituiert, kann man nach partieller Integration der Glieder, die Ableitungen der ξ^σ enthalten, den Ausdruck (4) in der Form

$$\left.\begin{aligned} &\iiiint [(L^{A\,1} F^{B\,\mu}_{A\,\sigma} \Psi_B)_{,\mu} + L^A \Psi_{A,\sigma} + (L^{\Sigma\,1} C^{\lambda\mu}_{\Sigma\sigma} \Gamma_\lambda)_{,\mu} - \\ &\quad - (L^{\Sigma\,2} C^{\mu\lambda}_{\Sigma\sigma})_{,\mu,\lambda} + L^\Sigma \Gamma_{\Sigma,\sigma}] \xi^\sigma d_4 x \equiv \iiiint B_\sigma \xi^\sigma d_4 x = 0 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

schreiben, wo die ξ^σ als infinitesimale Koordinatentransformationen $\bar{x}^\sigma \to x^\sigma + \xi^\sigma$ angesehen werden, die an der Grenze verschwinden. Da die ξ^σ willkürlich sind, folgt es, daß die B_σ identisch verschwinden müssen. Wir werden diese Identitäten $B_\sigma \equiv 0$ als verallgemeinerte BIANCHI-Identitäten bezeichnen. Wir bemerken, daß man den Ausdruck für $\partial L/\partial x^\mu$ für die in (1) angedeutete Abhängigkeit von den Argumenten mit Hilfe der Definition (5) wie folgt umformulieren kann:

$$\frac{\partial}{\partial x^\nu} \left\{ \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\nu}} \frac{\partial \Psi_A}{\partial x^\mu} + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\nu}} \frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial x^\mu} - \delta^\nu_\mu L \right\} \equiv \frac{\partial t^\nu_\mu}{\partial x^\nu} \equiv - L^A \Psi_{A,\mu} - L^\Sigma \Gamma_{\Sigma,\mu}. \tag{7}$$

Wenn die Feldgleichungen L^A und L^Σ erfüllt sind, gibt (7) „schwache" Erhaltungssätze, wie sie von BERGMANN[2] genannt wurden, wo t^ν_μ die Rolle eines „schwachen Energie-Impuls-Tensors" spielt. Um die „starken" Erhaltungssätze zu formulieren (d.h. Erhaltungssätze, die unabhängig davon gelten, ob die Feldgleichungen erfüllt sind oder nicht) substituieren wir für die Glieder $L^A \Psi_{A,\mu}$ und $L^\Sigma \Gamma_{\Sigma,\mu}$, die in den Identitäten (6) ($B_\sigma \equiv 0$) enthalten sind mit Hilfe der Definition (7). Dieses gibt:

$$\frac{\partial}{\partial x^\nu} \left\{ [(L^{A\,1} F^{B\,\nu}_{A\,\mu} \Psi_B) + (L^{\Sigma\,1} C^{\lambda\nu}_{\Sigma\mu} \Gamma_\lambda) - (L^{\Sigma\,2} C^{\nu\lambda}_{\Sigma\mu})_{,\lambda}] - t^\nu_\mu \right\} \equiv \frac{\partial T^\nu_\mu}{\partial x^\nu} \equiv 0. \tag{8}$$

Dieser „starke" Erhaltungssatz ist charakteristisch für das Variationsprinzip (1) und das Transformationsgesetz (2) und (3). Hier spielt T_μ^ν die Rolle eines sog. „starken Energie-Impuls-Tensors".

3. Die allgemeinen differenziellen Identitäten

Wir werden zuerst die infinitesimalen Transformationsgesetze (2) und (3) in einer allgemeineren Form schreiben, da sie dann für die Zwecke dieses Abschnitts geeigneter sind. Wir ersetzen (2) und (3) durch

$$\delta \Psi_A = {}^0 f_{A\sigma} \xi^\sigma + {}^1 f_{A\sigma}^\mu \xi^\sigma{}_{,\mu}, \tag{8}$$

$$\delta \Gamma_\Sigma = {}^0 c_{\Sigma\sigma} \xi^\sigma + {}^1 c_{\Sigma\sigma}^\mu \xi^\sigma{}_{,\mu} + {}^2 c_{\Sigma\sigma}^{\mu\lambda} \xi^\sigma{}_{,\mu,\lambda}. \tag{9}$$

Dann müssen wir das infinitesimale Transformationsgesetz einer skalaren Dichte L gebrauchen, welches gegeben ist durch (vgl. PAULI[15] und SCHRÖDINGER[13]):

$$\delta L + (L \xi^\sigma)_{,\sigma} = 0. \tag{10}$$

Wegen (1) können wir (10) in der Form schreiben:

$$\frac{\partial L}{\partial \Psi_A} \delta \Psi_A + \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\sigma}} \delta \Psi_{A,\sigma} + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_\Sigma} \delta \Gamma_\Sigma + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\sigma}} \delta \Gamma_{\Sigma,\sigma} + (L \xi^\sigma)_{,\sigma} = 0. \tag{11}$$

Wenn wir für die $\delta \Psi_A$ und die $\delta \Gamma_\Sigma$ und ihre Ableitungen mit Hilfe von (8) und (9) substituieren, müssen wir verlangen, daß die Koeffizienten der ξ^σ und ihrer Ableitungen unabhängig voneinander verschwinden, da diese willkürlich sind. Man erhält für den Koeffizienten von ξ^σ:

$$\frac{\partial L}{\partial \Psi_A} {}^0 f_{A\mu} + \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\sigma}} {}^0 f_{A\mu,\sigma} + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_\Sigma} {}^0 c_{\Sigma\mu} + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\sigma}} {}^0 c_{\Sigma\mu,\sigma} + (L)_{,\mu} \equiv 0.$$

Dieses kann auch in der Form geschrieben werden:

$${}^0 I_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left\{ \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\sigma}} {}^0 f_{A\mu} + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\sigma}} {}^0 c_{\Sigma\mu} + \delta_\mu^\sigma L \right\} + L^A {}^0 f_{A\mu} + L^\Sigma {}^0 c_{\Sigma\mu} \equiv 0.$$

Mit Hilfe der verallgemeinerten BIANCHI-Identitäten, die (8) und (9) entsprechen, können wir ${}^0 I_\mu$ in der Form einer reinen Divergenz schreiben,

---

[15] PAULI, W.: Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. 19, § 23. Leipzig: Heubner 1920.

welches seinen „starken" Erhaltungssatz ergibt*:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\Big\{(L^A\,{}^1f^\sigma_{A\mu})+(L^\Sigma\,{}^1c^\sigma_{\Sigma\mu})-(L^\Sigma\,{}^2c^{\sigma\lambda}_{\Sigma\mu})_{,\lambda}+\\&+\Big[\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\sigma}}\,{}^\circ f_{A\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\sigma}}\,{}^\circ c_{\Sigma\mu}+\delta^\sigma_\mu L\Big]\Big\}\equiv 0.\end{aligned}\right\}\tag{12}$$

Der Koeffizient der $\xi^\mu{}_{,\nu}$ ist gegeben durch:

$$\frac{\partial L}{\partial\Psi_A}\,{}^1f^\nu_{A\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_\Sigma}\,{}^1c^\nu_{\Sigma\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\sigma}}\,[\delta^\nu_\sigma\,{}^\circ f_{A\mu}+{}^1f^\nu_{A\mu,\sigma}]+$$
$$+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\sigma}}\,[\delta^\nu_\sigma\,{}^\circ c_{\Sigma\mu}+{}^1c^\nu_{\Sigma\mu,\sigma}]\equiv 0.$$

Dieses kann auch als

$$\left.\begin{aligned}{}^1I^\nu_\mu\equiv L^A\,{}^1f^\nu_{A\mu}+L^\Sigma\,{}^1c^\nu_{\Sigma\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\nu}}\,{}^\circ f_{A\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\nu}}\,{}^\circ c_{\Sigma\mu}+\\+\delta^\nu_\mu L+\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\Big\{\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\sigma}}\,{}^1f^\nu_{A\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\sigma}}\,{}^1c^\nu_{\Sigma\mu}\Big\}\equiv 0\end{aligned}\right\}\tag{13}$$

geschrieben werden. Für den Koeffizienten von $\xi^\mu{}_{,\nu,\lambda}$ haben wir:

$${}^2I^{\nu\lambda}_\mu\equiv\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\lambda}}\,{}^1f^\nu_{A\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\lambda}}\,{}^1c^\nu_{\Sigma\mu}+L^\Sigma\,{}^2c^{\nu\lambda}_{\Sigma\mu}+\frac{\partial}{\partial x^\varrho}\Big\{\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\varrho}}\,{}^2c^{\nu\lambda}_{\Sigma\mu}\Big\}.\tag{14}$$

Wir haben also (wegen der Symmetrie von $\xi^\mu{}_{,\nu,\lambda}=\xi^\mu{}_{,\lambda,\nu}$)

$${}^2I^{\nu\lambda}_\mu\equiv\tfrac{1}{2}\,({}^2I^{\nu\lambda}_\mu+{}^2I^{\lambda\nu}_\mu)\equiv 0.$$

Schließlich erhält man für den Koeffizienten von $\xi^\mu{}_{,\nu,\lambda,\gamma}$

$${}^3I^{\nu\lambda\gamma}_\mu\equiv\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\nu}}\,{}^2c^{\lambda\gamma}_{\Sigma\mu}.\tag{15}$$

Dann haben wir

$${}^3I^{\nu\lambda\gamma}_\mu\equiv\tfrac{1}{6}\,({}^3I^{\nu\lambda\gamma}_\mu+{}^3I^{\lambda\nu\gamma}_\mu+{}^3I^{\gamma\nu\lambda}_\mu+{}^3I^{\nu\gamma\lambda}_\mu+{}^3I^{\lambda\gamma\nu}_\mu+{}^3I^{\gamma\lambda\nu}_\mu)\equiv 0.$$

Wir substituieren nun die ersten zwei Glieder von (14) für die entsprechenden Terme in der Klammer von (13). Dieses gibt:

$$\left.\begin{aligned}&L^A\,{}^1f^\nu_{A\mu}+L^\Sigma\,{}^1c^\nu_{\Sigma\mu}+\Big[\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\nu}}\,{}^\circ f_{A\mu}+\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\nu}}\,{}^\circ c_{\Sigma\mu}+\delta^\nu_\mu L\Big]-\\&-(L^\Sigma\,{}^2c^{\nu\sigma}_{\Sigma\mu})_{,\sigma}+\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\Big\{\frac{1}{2}\Big[\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\sigma}}\,{}^1f^\nu_{A\mu}-\frac{\partial L}{\partial\Psi_{A,\nu}}\,{}^1f^\sigma_{A\mu}\Big]+\\&+\frac{1}{2}\Big[\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\sigma}}\,{}^1c^\nu_{\Sigma\mu}-\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\nu}}\,{}^1c^\sigma_{\Sigma\mu}\Big]-\Big[\frac{\partial L}{\partial\Gamma_{\Sigma,\varrho}}\,{}^2c^{\nu\sigma}_{\Sigma\mu}\Big]_{,\varrho}\Big\}\equiv 0.\end{aligned}\right\}\tag{16}$$

* Die Frage nach der Formulierung „starker" Erhaltungssätze im hier besprochenen allgemeinen Fall ist früher untersucht worden [DAVIS, W. R.: Z. Naturforsch. **1957** (im Druck)]. Wie man aus (12) sieht, bekommt man immer „starke" Erhaltungssätze, wenn die LAGRANGE-Dichte L unter den vorausgesetzten infinitesimalen Transformationen invariant ist. In der zitierten Arbeit werden andere Fälle untersucht, wo man keine „starken" Erhaltungssätze streng formulieren kann, und es wurde vorgeschlagen, daß dieses für solche Fälle als Kriterium für die mögliche Allgemeinheit der Feldgrößen dienen könnte.

Wir bemerken hier, daß diese Identitäten die verallgemeinerten BIANCHI-Identitäten enthalten, wie wir finden, wenn wir für die dritten bis fünften Terme in (16) mit Hilfe von $^{\circ}I_{\mu}$ substituieren, nachdem wir differenziert und auch Gebrauch von den Eigenschaften der $^{3}I_{\mu}^{\nu\lambda\gamma}$ in (15) gemacht haben.

Die Identität (16) enthält aber mehr als diese, was deutlich wird, wenn wir sie in der Form

$$T_{\mu}^{\nu} \equiv U_{\mu,\sigma}^{\nu\sigma} \tag{17}$$

oder

$$T_{\mu,\nu}^{\nu} \equiv U_{\mu,\nu,\sigma}^{\nu\sigma} \equiv 0 \tag{18}$$

umschreiben, mit*

$$T_{\mu}^{\nu} \equiv L^{A}\,{}^{1}f_{A\mu}^{\nu} + L^{\Sigma}\,{}^{1}c_{\Sigma\mu}^{\nu} + \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\nu}}\,{}^{\circ}f_{A\mu} + \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\nu}}\,{}^{\circ}c_{\Sigma\mu} + \delta_{\mu}^{\nu} L - (L^{\Sigma}\,{}^{2}c_{\Sigma\mu}^{\nu\sigma})_{,\sigma}$$

$$U_{\mu}^{\nu\sigma} \equiv \frac{1}{2}\left[\frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\sigma}}\,{}^{1}f_{A\mu}^{\nu} - \frac{\partial L}{\partial \Psi_{A,\nu}}\,{}^{1}f_{A\mu}^{\sigma}\right] + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\sigma}}\,{}^{1}c_{\Sigma\mu}^{\nu} - \frac{\partial L}{\partial \Gamma_{\Sigma,\nu}}\,{}^{1}c_{\Sigma\mu}^{\sigma}\right] - {}^{3}I_{\mu,\varrho}^{\nu\sigma\varrho}.$$

Hier muß $^{3}I_{\mu,\varrho}^{\nu\sigma\varrho}$ so symmetrisiert werden, daß es in ν und σ antisymmetrisch und mit (16) verträglich ist, dann nämlich besitzt $U_{\mu}^{\nu\sigma} \equiv U_{\mu}^{\nu\sigma}$ die Form eines Superpotentials für den „starken Energie-Impuls-Tensor" T_{μ}^{ν}. Die Beziehung (18) ist der „starke" Erhaltungssatz, der (1), (8) und (9) entspricht und ist, wie man erwartet, derselbe „starke" Erhaltungssatz, den man auch aus den verallgemeinerten BIANCHI-Identitäten mit Hilfe von $^{\circ}I_{\mu}$ wie in (12) beschrieben erhalten würde.

Von einer näheren Untersuchung der differenziellen Identitäten in der Form (16), (17) und (18) kann eine größere allgemeine Einsicht gewonnen werden. Zuerst sollte man bemerken, daß T_{μ}^{ν} ein Glied enthält, welches schon eine reine Divergenz ist. Dieses Glied ist besonders bedeutungsvoll, da es einen Term ergibt, der als Teil des „Vierer-Impulses" angesehen werden könnte für den Fall von Teilchen, die als singuläre Bereiche des Feldes dargestellt werden, wie es in Abschnitt 6 getan werden wird. Es ist auch wichtig zu bemerken, daß T_{μ}^{ν} dieses Glied, das eine reine Divergenz ist, nur wegen der Allgemeinheit von (1) und dem entsprechenden Transformationsgesetz der $\delta\Gamma_{\Sigma}$ (3) oder (9) enthält. Wenn also Γ_{Σ} eine gewöhnliche Tensorgröße wäre, würde man keine Glieder erhalten, die als eine Divergenz in T_{μ}^{ν} auftreten. Wenn L^{Σ} als identisch erfüllt angesehen wird, erhält man natürlich auch keine solche Divergenz. Letzteres gibt uns ein Beispiel eines sog. „quasi-starken" Erhaltungssatzes hinsichtlich der allgemeinen differenziellen Identitäten $^{\circ}I_{\mu}$, $^{1}I_{\mu}^{\nu}$ usw. und des allgemeinen Variationsprinzips (1). Mit diesem Begriff wollen wir einen Erhaltungssatz bezeichnen, für den eine oder mehrere aber nicht alle der Feldgleichungen als erfüllt angesehen werden.

---

* Für den Fall der allgemeinen Relativitätstheorie ist dieser Ausdruck explizit abgeleitet worden [vgl. v. FREUD, PH.: Ann. Math. **40**, 417 (1939)].

Als ein Beispiel für diese allgemeinen Untersuchungen werden wir im nächsten Abschnitt die einheitliche Feldtheorie betrachten, die kürzlich von EINSTEIN[9] (1953) vorgeschlagen wurde.

4. Die Form des „starken" Erhaltungssatzes in EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie*

Das Variationsprinzip, das EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie[9] (1953) zugrunde liegt, kann explizit geschrieben werden als

$$\delta \iiiint [\square^{\nu\mu} \mathfrak{R}^{**}_{\nu\mu} + \square^{\nu\mu}_{\vee}{}_{,\mu} \sigma_\nu] \, d_4 x = 0. \tag{19}$$

Hier ist $\mathfrak{R}^{**}_{\nu\mu} \equiv \Gamma^\sigma_{\nu\mu,\sigma} - \Gamma^\varrho_{\nu\sigma} \Gamma^\sigma_{\varrho\mu} - (\log \omega)_{,\nu,\mu} + (\log \omega)_{,\sigma} \Gamma^\sigma_{\nu\mu}$ und $\omega \equiv (-\operatorname{Det} g_{\nu\mu})^{\frac{1}{2}}$ mit $\square^{\nu\mu} \equiv \omega \, g^{\nu\mu}$. Das Variationsprinzip (19) ist von der Form (1) [das Glied mit $\square^{\nu\mu}_{\vee}{}_{,\mu}$ in (19) ist eine apriori Bedingung, die mit Hilfe der LAGRANGE-Multiplikatoren σ_ν eingeführt wurde], wo die $\Psi_A = \Psi(^{\nu\mu}) = g^{\nu\mu}$ und die $\Gamma^\sigma_{\nu\mu}$ unabhängig voneinander variiert werden sollen. Man findet, daß die HAMILTONschen Ableitungen gegeben sind durch (vgl. EINSTEIN[9] [S. 145]):

$$\left.\begin{aligned} L^\Sigma &\equiv L(^\nu{}_\sigma{}^\mu) \equiv \frac{\delta L}{\delta \Gamma^\sigma_{\nu\mu}} \equiv \omega \, [g^{\nu\mu}{}_{,\sigma} + \Gamma^\nu_{\varrho\sigma} g^{\varrho\mu} + \Gamma^\mu_{\sigma\varrho} g^{\nu\varrho}] \equiv \omega \, g^{\nu\mu}_{+-}{}_{;\sigma} \\ \mathfrak{L}(_{\nu\,\mu}) &\equiv \frac{\delta L}{\delta \square^{\nu\mu}} \equiv \left\{ \mathfrak{R}^{**}_{\nu\mu} - \frac{1}{2} \square^{\sigma\varrho} \frac{\delta}{\delta \square^{\nu\mu}} \left[(g^{\alpha\beta} g_{\underset{+-}{\alpha\beta;\sigma}})_{;\varrho} \right] + \sigma_{\nu,\mu} - \sigma_{\mu,\nu} \right\}, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

wo $L^A \equiv L_{(\sigma\varrho)} \equiv \mathfrak{L}_{(\nu\mu)} \, \omega \, (\delta^\nu_\sigma \delta^\mu_\varrho - \frac{1}{2} g^{\nu\mu} g_{\sigma\varrho})$ ist. Wir haben hier die Definition $\omega; \sigma \equiv \omega, \sigma - \omega \, \Gamma^\lambda_{\sigma\lambda}$ und die Identität** $\omega \, g^{\alpha\beta} g_{\underset{+-}{\alpha\beta;\lambda}} \equiv 2\omega; \lambda$ benutzt. Mit Hilfe der ersten der Gln. (20), mit $L(^\nu{}_\sigma{}^\mu) = 0$ und der apriori Bedingung $\square^{\nu\mu}_{\vee}{}_{,\mu} = 0$ findet man, daß $\mathfrak{R}^{**}_{\nu\mu}$ zu dem RICCI-Tensor $\mathfrak{R}_{\nu\mu}$ der affinen Verbindung $\Gamma^\sigma_{\nu\mu}$ reduziert, wo $\mathfrak{R}_{\nu\mu} \equiv \Gamma^\sigma_{\nu\mu,\sigma} - \Gamma^\sigma_{\varrho\mu} \Gamma^\varrho_{\nu\sigma} - \Gamma^\sigma_{\nu\sigma,\mu} + \Gamma^\sigma_{\varrho\sigma} \Gamma^\varrho_{\nu\mu}$ ist. Die Feldgleichungen können dann mit der Bedingung $\square^{\nu\mu}_{\vee}{}_{,\mu} = 0$ in der Form geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} L(^\nu{}_\sigma{}^\mu) &= \square^{\nu\mu}_{+-}{}_{;\sigma} = 0 \\ \mathfrak{L}_{(\nu\mu)} &= \mathfrak{R}_{\nu\mu} + \sigma_{\nu,\mu} - \sigma_{\mu,\nu} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Oder man kann die zweite der Feldgleichungen wegen ihrer Symmetrie auch als

$$\mathfrak{R}_{\underline{\nu\mu}} = 0, \qquad \mathfrak{R}_{\underset{\vee}{\nu\mu},\sigma} + \mathfrak{R}_{\underset{\vee}{\sigma\nu},\mu} + \mathfrak{R}_{\underset{\vee}{\mu\sigma},\nu} = 0 \tag{22}$$

schreiben und so die σ_ν eliminieren.

---

* Dieser und der nächste Abschnitt sind Teilergebnisse aus einer Dissertation, W. R. DAVIS, Hannover 1956.

** In EINSTEINs Buch[9] kommt in dieser Identität ein Druckfehler vor [vgl. Gl. (20), S. 140], d.h. ein Faktor ω fehlt auf der linken Seite der Gleichung.

Die „starken" Erhaltungssätze der oben skizzierten Theorie sind augenscheinlich durch eine geeignete Spezialisierung von (16) gegeben, nachdem diese Gleichung in die Form (18) gebracht wird, indem man ihre partielle Ableitung nach ν nimmt. Zuerst bemerkt man, daß, wenn Ψ_A ein affiner Tensor zweiten Grades $g^{\nu\mu}$ sein soll, (8) die Form

$$\delta g^{\nu\mu} = g^{\nu\sigma}\xi^{\mu}{}_{,\sigma} + g^{\sigma\mu}\xi^{\nu}{}_{,\sigma} - g^{\nu\mu}{}_{,\sigma}\xi^{\sigma} \tag{23}$$

annehmen muß. Und wenn $\Gamma^{\lambda}_{\nu\mu}$ die Rolle einer affinen Verbindung spielt, nimmt (9) die Form

$$\delta\Gamma^{\lambda}_{\nu\mu} = \Gamma^{\sigma}_{\nu\mu}\xi^{\lambda}{}_{,\sigma} - \Gamma^{\lambda}_{\sigma\mu}\xi^{\sigma}{}_{,\nu} - \Gamma^{\lambda}_{\nu\sigma}\xi^{\sigma}{}_{,\mu} - \xi^{\lambda}{}_{,\nu,\mu} - \Gamma^{\lambda}_{\nu\mu,\sigma}\xi^{\sigma} \tag{24}$$

an. Dann gibt (23) für die Spezialisierung von (8)

$$\begin{aligned} {}^{0}f_{A\sigma} &= {}^{0}f\,({}^{\nu}{}^{\mu})_{\sigma} = -g^{\nu\mu}{}_{,\sigma} \\ {}^{1}f^{\lambda}_{A\sigma} &= {}^{1}f^{\lambda}\,({}^{\nu}{}^{\mu})_{\sigma} = (g^{\nu\lambda}\delta^{\mu}_{\sigma} + g^{\lambda\mu}\delta^{\nu}_{\sigma}) \end{aligned}$$

und (24) für die Spezialisierung von (9)

$$\begin{aligned} {}^{0}c_{\Sigma\sigma} &= {}^{0}c\,({}^{\gamma}_{\alpha}{}_{\beta})_{\sigma} = -\Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta,\sigma} \\ {}^{1}c^{\mu}_{\Sigma\sigma} &= {}^{1}c^{\mu}\,({}^{\gamma}_{\alpha}{}_{\beta})_{\sigma} = (\Gamma^{\mu}_{\alpha\beta}\delta^{\gamma}_{\sigma} - \Gamma^{\gamma}_{\sigma\beta}\delta^{\mu}_{\alpha} - \Gamma^{\gamma}_{\alpha\sigma}\delta^{\mu}_{\beta}) \\ {}^{2}c^{\mu\lambda}_{\Sigma\sigma} &= {}^{2}c^{\mu\lambda}\,({}^{\gamma}_{\alpha}{}_{\beta})_{\sigma} = -\delta^{\gamma}_{\sigma}\delta^{\mu}_{\alpha}\delta^{\lambda}_{\beta}. \end{aligned}$$

Wenn diese Substitutionen in dem „starken" Erhaltungssatz vorgenommen werden, erhält man:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial x^{\nu}}\Big\{L\,({}_{\sigma}{}_{\varrho})\,(g^{\nu\varrho}\delta^{\sigma}_{\mu} + g^{\sigma\nu}\delta^{\varrho}_{\mu}) + L\,({}^{\alpha}_{\gamma}{}^{\beta})\,(\Gamma^{\nu}_{\alpha\beta}\delta^{\gamma}_{\mu} - \Gamma^{\gamma}_{\alpha\mu}\delta^{\nu}_{\beta} - \Gamma^{\gamma}_{\mu\beta}\delta^{\nu}_{\alpha}) + \\ &+ [L\,({}^{\sigma\nu}_{\mu})]^{\cdot}_{,\sigma} - \Big[\frac{\partial L}{\partial g^{\sigma\varrho}{}_{,\nu}}g^{\sigma\varrho}{}_{,\mu} + \frac{\partial L}{\partial\Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta,\nu}}\Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta,\mu} - \delta^{\nu}_{\mu}L\Big]\Big\} \equiv \frac{\partial T_{\mu}}{\partial x^{\nu}} \equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Mit Hilfe von (19) und der Voraussetzung, daß die apriori Bedingung $\square^{\nu\mu}_{\vee}{}_{,\mu} = 0$ eine Identität ist, kann man (25) expliziter schreiben als:

$$\left.\begin{aligned} &\Big\{2[L\,(\underline{{}_{\mu}{}_{\varrho}})\,g^{\nu\varrho}] + 2\,[L\,({}_{\mu}{}_{\varrho})\,g^{\nu\varrho}_{\vee}] + \\ &\quad + (\omega\,g^{\alpha\beta}_{+-}{}_{;\gamma})\,(\Gamma^{\nu}_{\alpha\beta}\delta^{\gamma}_{\mu} - \Gamma^{\gamma}_{\mu\beta}\delta^{\nu}_{\alpha} - \Gamma^{\gamma}_{\alpha\mu}\delta^{\nu}_{\beta}) + \\ &\quad + \frac{1}{2}\square^{\lambda\gamma}\frac{\partial}{\partial g^{\sigma\varrho}{}_{,\nu}}[(g^{\alpha\beta}g_{\underset{+-}{\alpha\beta};\lambda})_{;\gamma}]\,g^{\sigma\varrho}{}_{,\mu} - \square^{\lambda\gamma}\Gamma^{\nu}_{\lambda\gamma,\mu} + \\ &\quad + (\omega\,g^{\sigma\nu}_{+-}{}_{;\mu})_{,\sigma} + \delta^{\nu}_{\mu}\square^{\lambda\gamma}\mathfrak{R}^{**}_{\lambda\gamma}\Big\}_{,\nu} \equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Wir bemerken, daß das Glied, welches als eine Divergenz in T^{ν}_{μ} auftritt, explizit von der Form $(\omega g^{\sigma\nu}_{+-}{}_{;\mu})_{,\sigma}$ ist und daß ${}^{3}I^{\nu\varrho\sigma}_{\mu}$, welches durch (15) definiert ist, durch $-\square^{\nu\varrho}\delta^{\sigma}_{\mu}$ gegeben ist.

5. „Quasi-starke" Erhaltungssätze und der Erhaltungssatz in EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie in Gestalt einer kovarianten Divergenz

Wir möchten in diesem Abschnitt eine Größe W^{ν}_{μ} finden, deren kovariante Divergenz verschwindet, z.B.*:

$$\underset{+}{W^{\nu}_{\mu;\nu}} \equiv W^{\nu}_{\mu,\nu} - \Gamma^{\sigma}_{\nu\mu} W^{\nu}_{\sigma} + \underset{\vee}{\Gamma^{\nu}_{\sigma\nu}} W^{\sigma}_{\mu} = 0. \tag{27}$$

Eine Beziehung dieser Gestalt wurde von PAPAPETROU[17] „dynamische Gleichung" genannt wegen ihrer Bedeutung für die Ableitung der Bewegungsgleichungen mit der Methode von FOCK[16] und PAPAPETROU[17,18].

Wir werden versuchen, die allgemeine Relativitätstheorie als Führer für diese Betrachtungen zu gebrauchen, denn dort haben wir, wie wohl bekannt ist, Erhaltungssätze in der Form einer gewöhnlichen Divergenz und einer kovarianten Divergenz. Darum werden wir kurz die Ableitung der Grundgleichungen dieser Theorie auf der Grundlage des Variationsprinzips (1) betrachten. Hierzu genügt es, beide, $\Psi_A = g^{\nu\mu}$ und $\Gamma^{\sigma}_{\nu\mu}$, als symmetrisch anzunehmen mit $L = \square^{\nu\mu}\mathfrak{R}^{\nu\mu}$ (vgl. SCHRÖDINGER[19], S. 107). Dieses führt zu den Feldgleichungen:

$$g_{\nu\mu;\lambda} = 0 \qquad \mathfrak{R}_{\nu\mu} = 0. \tag{28}$$

Aber um die gewöhnlichen Erhaltungssätze der Theorie zu bekommen, muß man die erste der Feldgleichungen (28) als identisch erfüllt ansehen, da $g_{\nu\mu;\lambda} = 0$ die symmetrischen $\Gamma^{\sigma}_{\nu\mu}$ als die gewöhnlichen CHRISTOFFEL-Symbole definiert**. Die gewöhnlichen Erhaltungssätze folgen dann leicht von den BIANCHI-Identitäten, die einer geeigneten Spezialisierung von (6) entsprechen (vgl. SCHRÖDINGER[19], S. 95).

Es ist klar, daß in EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie die Gleichung, die $g_{\nu\mu;\lambda} = 0$ entspricht, durch $\underset{+-}{g_{\nu\mu;\lambda}} = 0$ (oder $g^{\underset{+-}{\nu\mu}}{}_{;\lambda} = 0$) gegeben ist. Wenn wir entsprechend annehmen, daß $g^{\underset{+-}{\nu\mu}}{}_{;\lambda} = 0$ identisch erfüllt ist, wird der durch (26) gegebene „starke" Erhaltungssatz ein „quasi-starker" Erhaltungssatz in der Form einer reinen Divergenz.

In dem Falle, daß eine nichtinvariante LAGRANGE-Dichte Λ sowohl als eine invariante Dichte L für die Theorie existiert, wie in der allge-

* Wegen der Nicht-Symmetrie der affinen Verbindungen gibt es mehrere Möglichkeiten eine kovariante Divergenz zu formulieren.

** In diesem Sinne sind sogar die gewöhnlichen Erhaltungssätze der allgemeinen Relativitätstheorie „quasi-stark" hinsichtlich des allgemeinen Variationsprinzips (1). Wie wichtig dieses im Hinblick auf die allgemeine Relativitätstheorie wirklich ist, hängt davon ab, als wie fundamental das Variationsprinzip (1) für die allgemeine Relativitätstheorie angesehen wird.

[16] FOCK, W. A.: J. Phys., USSR. **1**, 81 (1939).

[17] PAPAPETROU, A.: Proc. Phys. Soc. Lond. **64**, 57 (1951).

[18] PAPAPETROU, A.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **209**, 248 (1951).

meinen Relativitätstheorie, wo $L(g_{\nu\mu}, g_{\nu\mu,\sigma}, g_{\nu\mu,\sigma,\lambda}) = \Lambda(g_{\nu\mu}, g_{\nu\mu,\sigma}) + S^{\varrho}{}_{,\varrho}$ und auch wie in SCHRÖDINGERs Arbeit, die EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie ähnlich ist, wo $\Lambda = \square^{\nu\mu}[\Gamma^{\sigma}_{\nu\varrho}\Gamma^{\varrho}_{\sigma\mu} + \Gamma^{\sigma}_{\varrho\sigma}\Gamma^{\varrho}_{\nu\mu}]$ ist, kann man mit Hilfe von Λ einen Erhaltungssatz in der Form einer reinen Divergenz schreiben (vgl. SCHRÖDINGER[19]).

Um einen Erhaltungssatz in der Form einer kovarianten Divergenz zu finden, lassen wir uns von dem entsprechenden Fall in der allgemeinen Relativitätstheorie leiten (mit der Annahme $\overset{\nu\mu}{g_{+-}}{}_{;\lambda} \equiv 0$). Wir kehren zur Betrachtung der verallgemeinerten BIANCHI-Identitäten (6) ($B_\sigma \equiv 0$) zurück, die einem Variationsprinzip (19) entsprechen. Diese sind gegeben durch:

$$(g^{\sigma\lambda}G_{\varrho\lambda})_{,\sigma} + (g^{\lambda\sigma}G_{\lambda\varrho})_{,\sigma} + G_{\nu\mu}g^{\nu\mu}{}_{,\varrho} \equiv 0 \tag{29}$$

wo $G_{\nu\mu} \equiv [(\mathfrak{R}_{\nu\mu} + \sigma_{\nu,\mu} - \sigma_{\mu,\nu}) - \frac{1}{2}g_{\nu\mu}g^{\alpha\beta}(\mathfrak{R}_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha,\beta} - \sigma_{\beta,\alpha})]$ ist. Wenn wir $\overset{\nu\mu}{g_{+-}}{}_{;\lambda} = 0$ gebrauchen, um für das Glied $g^{\nu\mu}{}_{,\varrho}$ in (29) zu substituieren, erhalten wir*

$$(g^{\sigma\lambda}G_{\varrho\lambda})_{,\sigma} + (g^{\lambda\sigma}G_{\lambda\varrho})_{,\sigma} - \Gamma^{\nu}_{\lambda\varrho}(g^{\lambda\mu}G_{\nu\mu}) - \Gamma^{\mu}_{\varrho\lambda}(g^{\nu\lambda}G_{\nu\mu}) \equiv 0. \tag{30}$$

Dieses ist nur dann von der allgemeinen Form einer kovarianten Divergenz einer Tensordichte von Gewicht eins und Grad zwei [vgl. (27)], wenn wir die Identität $\underset{\vee}{\Gamma^{\sigma}_{\nu\sigma}} \equiv 0$ haben. Diese Identität folgt jedoch sofort von den Identitäten $\overset{\nu\mu}{g_{+-}}{}_{;\lambda} \equiv 0$ und $\underset{\vee}{\square^{\nu\mu}}{}_{,\mu} \equiv 0$, welche wir schon vorausgesetzt haben. Also nimmt (30) die Form eines „quasi-starken" Erhaltungssatzes mit kovarianter Divergenz an, welches auch als [wo $\underset{(+-)}{(A_\varrho)}{}_{;\sigma} \equiv \underset{+}{A_{\varrho;\sigma}} + \underset{-}{A_{\varrho;\sigma}}$; $\underset{[+-]}{(A_\varrho)}{}_{;\sigma} \equiv \underset{+}{A_{\varrho;\sigma}} - \underset{-}{A_{\varrho;\sigma}}$]

$$[\underset{(+-)}{g^{\underline{\sigma\lambda}}G_{\underline{\varrho\lambda}}} + \underset{[+-]}{g^{\underline{\sigma\lambda}}G_{\underset{\vee}{\varrho\lambda}}} + \underset{[+-]}{g^{\underset{\vee}{\sigma\lambda}}G_{\underline{\varrho\lambda}}} + \underset{(+-)}{g^{\underset{\vee}{\sigma\lambda}}G_{\underset{\vee}{\varrho\lambda}}}]_{;\sigma} \equiv 0 \tag{31}$$

geschrieben werden kann. Weil wir $\overset{\nu\mu}{g_{+-}}{}_{;\lambda} \equiv 0$ benutzt haben, ist auch hier die Ordnung $(+-)$ wesentlich. (Vgl. HLAVATY[20] für eine Diskussion dieses Punktes hinsichtlich der Gleichung $\overset{\nu\mu}{g_{+-}}{}_{;\lambda} = 0$).

Die Wichtigkeit der Gleichungen $\overset{\nu\mu}{g_{+-}}{}_{;\lambda} = 0$ und $\underset{\vee}{\square^{\nu\mu}}{}_{,\mu} = 0$ oder $\underset{\vee}{\Gamma^{\sigma}_{\varrho\sigma}} = 0$ in Hinsicht auf die Konstruktion eines Erhaltungssatzes in der allgemeinen Form einer kovarianten Divergenz einer gemischten Tensordichte zweiten Grades, wie sie in der allgemeinen Relativitätstheorie

* Es ist interessant zu bemerken, daß wir einen Erhaltungssatz in der Form einer kovarianten Divergenz hinsichtlich des symmetrischen Teils der affinen Verbindung formulieren können, wenn die Feldgleichung $\underset{\vee}{g^{\sigma\lambda}}G_{\underline{\varrho\lambda}} = -g^{\underline{\sigma\lambda}}G_{\underset{\vee}{\varrho\lambda}}$ angenommen wird.

[19] SCHRÖDINGER, E.: Space-Time Structure. London: Cambridge University Press 1951.

[20] HLAVATY, V.: J. Rat. Mech. Ann. **2**, 1 (1953).

gefunden wird, scheint ebenfalls anzudeuten, daß Einsteins einheitliche Feldtheorie in der Tat eine „natürliche" Verallgemeinerung der allgemeinen Relativitätstheorie ist.

Während in der allgemeinen Relativitätstheorie die Erhaltungssätze in Form einer reinen oder einer kovarianten Divergenz ohne besondere Zusätze auseinander ableitbar sind, muß man hier von den zusätzlichen Feldgleichungen $g^{\nu\mu}_{+-;\mu} = 0$ und $\Gamma^{\sigma}_{\underset{\vee}{\varrho\sigma}} = 0$ Gebrauch machen und die besondere Ordnung $(+-)$ in der kovarianten Differentiation beachten.

In Hinsicht auf die Formulierung eines Erhaltungssatzes in der Form einer sog. dynamischen Gleichung $W^{\nu}_{\mu;\nu} = 0$ haben wir somit ein Beispiel eines „quasi-starken" Erhaltungssatzes gefunden. In allen allgemeinen Theorien des hier betrachteten Typus, die mehr als eine unabhängige Feldgleichung besitzen, ergeben die „quasi-starken" Erhaltungssätze ein ernsthaftes Problem besonders hinsichtlich der Ableitung der Bewegungsgleichungen von Probeteilchen, die durch singuläre Bereiche dargestellt werden* (wie z. B. in der Methode von Einstein, Infeld und Hoffmann[21] und Fock[16] und Papapetrou[17, 18]), da immer die Zweideutigkeit vorhanden ist, welche der Feldgleichungen in diesen singulären Bereichen als erfüllt und welche als nicht erfüllt angesehen werden sollen. Alle diese Methoden haben den Nachteil, daß das Probeteilchen in der einen oder anderen Weise spezifiziert werden muß**, und die mit den „quasi-starken" Erhaltungssätzen verbundene Zweideutigkeit scheint ein weiteres Problem dieser Art aufzuwerfen.

6. Weitere Untersuchung des „starken" Erhaltungssatzes in Hinsicht auf Teilchen, die als singuläre Bereiche des Feldes dargestellt werden

Hier wollen wir die Struktur des allgemeinen „starken" Erhaltungssatzes (18) auf der Grundlage einer Methode betrachten (vgl. Zatzkis[7]), die für die Untersuchung von Teilchen, die als singuläre Bereiche des Feldes dargestellt werden, gut geeignet ist. Wir skizzieren die Methode hier: Der „starke" Erhaltungssatz wird in Raum- und Zeitkomponenten

---

* Zum Beispiel könnten wir im Falle von Einsteins einheitlicher Feldtheorie außer $\Box^{\nu\mu}_{+-;\nu} = 0$ und $\Gamma^{\sigma}_{\underset{\vee}{\varrho\sigma}} = 0$ entweder $R_{\underline{\nu\mu}} = 0$ oder auch $R_{\nu\mu} + \sigma_{\nu,\mu} - \sigma_{\mu,\nu} = 0$ annehmen.

** Kürzlich hat Infeld [Acta pol. Phys. **13**, 137 (1954)] eine verbesserte Methode für die Ableitung von Bewegungsgleichungen für Probeteilchen entwickelt, in dem er einige Vorteile der Methoden von Einstein und Mitarbeitern und Fock und Papapetrou vereinigte. Diese Verbesserung leidet jedoch immer noch unter den obigen Nachteilen.

[21] Einstein, A., L. Infeld u. B. Hoffmann: Ann. Math. **39**, 65 (1938); **41**, 455 (1940). — Infeld, L., u. A. Schild: Rev. Mod. Phys. **21**, 408 (1949).

zerlegt:

$$T^{\sigma}_{\mu,\sigma} \equiv T^{4}_{\mu,4} + T^{r}_{\mu,r} \equiv 0. \tag{32}$$

Die lateinischen Buchstaben deuten hier die räumlichen Komponenten an. Wenn wir nun annehmen, daß die „Teilchen" durch isolierte dreidimensionale Bereiche dargestellt werden, in denen die Feldgleichungen nicht erfüllt sind, kann man (32) über solch einen Bereich integrieren und erhält mit Hilfe des Gaussschen Satzes:

$$\frac{d}{dX^4}\iiint T^{4}_{\mu}\, d_3x + \oint T^{r}_{\mu}\, n_r\, dS = 0. \tag{33}$$

Mit Hilfe des Superpotentials $U^{\sigma\varrho}_{\mu,\varrho} \equiv T^{\sigma}_{\mu}$ kann man diesen Ausdruck in der Form schreiben:

$$\frac{d}{dX^4}\oint U^{4r}_{\mu}\, n_r\, dS + \oint T^{r}_{\mu}\, n_r\, dS = 0. \tag{34}$$

Augenscheinlich wird T^{r}_{μ} in den Bereichen, in denen die Feldgleichungen erfüllt sind, der gewöhnliche schwache Tensor t^{r}_{μ}. (Es gibt natürlich den Fall des „quasi-starken Tensors", in dem eine oder mehrere aber nicht alle Feldgleichungen in dem gegebenen Bereich als erfüllt betrachtet werden.) Dann sind die Größen, die erhalten werden und die „Vierer-Impuls" genannt werden können[4]:

$$P_{\mu} = \oint U^{4r}_{\mu}\, n_r\, dS. \tag{35}$$

Wir wollen nun zeigen, daß man einen Teil des zweiten Summanden in (34) ebenfalls diesem „Vierer-Impuls" (35) zurechnen kann, wenn T^{σ}_{μ} von der Form $T^{\sigma}_{\mu} \equiv E^{\sigma}_{\mu} + M^{\sigma\varrho}_{\mu,\varrho}$ ist. In diesem Fall schreiben wir wieder alle kontravarianten Indizes in Zeit- und Raumteilen wie in (32) und erhalten:

$$E^{4}_{\mu,4} + M^{44}_{\mu,4} + M^{4r}_{\mu,4,r} + E^{r}_{\mu,r} + M^{4r}_{\mu,4,r} + M^{sr}_{\mu,s,r} \equiv 0. \tag{36}$$

An Stelle von (34) schreiben wir nun

$$\frac{d}{dX^4}\iiint [E^{4}_{\mu} + M^{44}_{\mu,4} + 2M^{4r}_{\mu,r}]\, d_3x + \oint [E^{r}_{\mu} + M^{sr}_{\mu,s}]\, n_r\, dS = 0. \tag{37}$$

Oder mit Hilfe des Superpotentials haben wir an Stelle von (35)

$$\frac{d}{dX^4}\oint [U^{4r}_{\mu} + M^{4r}_{\mu}]\, n_r\, dS + \oint [E^{r}_{\mu} + M^{rs}_{\mu,s}]\, n_r dS = 0. \tag{38}$$

Im Falle der allgemeinen Theorien des hier betrachteten Typus, wo man im Erhaltungssatz außer Gliedern der Form E^{σ}_{μ} auch Glieder der Form $M^{\sigma\varrho}_{\mu,\varrho}$ hat, erhält man ein neues „Wechselwirkungsglied" [vgl. (38)] in dem Sinne, daß es zu einem weiteren Beitrag zu dem sog. „Vierer-

Impuls" eines „Teilchens" führt, d.h. wir haben nun:

$$P_\mu = \oint [U_\mu^{4\nu} + M_\mu^{4\nu}]\, n_\nu\, dS \tag{39}$$

an Stelle von (35). Es ist interessant zu bemerken, daß dieses Glied im Falle von EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie durch $M_\mu^{\sigma\varrho} \equiv \omega g^{\overset{\sigma\varrho}{\pm\mp}}{}_{;\mu}$ gegeben ist, welches dort als identisch verschwindend angenommen wird. In einigen der früheren Theorien von WEYL[14], SCHRÖDINGER[22] und anderen würde dieses Glied der Form $M_\mu^{\sigma\varrho} \equiv \omega g^{\sigma\varrho}{}_{;\mu} = \omega g^{\sigma\varrho}(\Phi_\mu + \partial\Psi/\partial x^\mu)$ ähnlich sein.

Es hängt also nach diesen Betrachtungen die Form des „Vierer-Impulses" von den Voraussetzungen der Theorie ab, und bei „quasi-starkem" T_μ^σ ergeben sich die entsprechenden Zweideutigkeiten wie früher.

Im Falle der allgemeinen Relativitätstheorie könnte man auf eine verbesserte Methode zur Ableitung der Bewegungsgleichungen wegen der Existenz der nicht singulären Geon-Lösungen der Feldgleichungen hoffen, die die Begrenzung der heutigen Methoden vermeidet, indem sie ein Geon[1] als Modell des Probekörpers nimmt, welches im Vergleich zu dem Maßstab der Änderungen des äußeren Feldes sehr klein ist. Es scheint, daß mit der Entwicklung solch einer verbesserten Methode für die Ableitung der Bewegungsgleichungen für Probeteilchen und der folgenden Rechtfertigung für ihre Anwendung auf allgemeinere Theorien das Problem der „quasi-starken" Erhaltungssätze vermieden werden könnte.

Ich danke Herrn Professor Dr. G. BURKHARDT für wertvolle Diskussionen. Gleichzeitig danke ich Herrn Professor Dr. J. A. WHEELER und Herrn Dr. C. W. MISNER für Diskussionen und Anregungen in Hinsicht auf Teile dieser Arbeit.

[22] SCHRÖDINGER, E.: Proc. Roy. Irish Acad. **49**, 43, 275 (1943/44).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 15—27 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik, Erlangen

Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen

Von

G. Heiland

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 9. November 1956)

Läßt man bei Zimmertemperatur Wasserstoff (10^{-1} Torr) 6 Std lang auf ZnO-Kristalle wirken, so findet man anschließend keine Änderung des Leitwertes im Temperaturbereich von 60 bis 300° K. Wird dagegen durch Entladung oder glühendes Wolfram eine Dissoziation von Wasserstoffmolekülen herbeigeführt, so entstehen, auch bei tiefen Temperaturen (86° K), im Verlauf von Sekunden auf den Kristallen gutleitende Oberflächenschichten (Typ A). Ihr Leitwert ist im Bereich von 60 bis 200° K praktisch unabhängig von der Temperatur. Die Schichten sind von geringer Beständigkeit und verschwinden bei Erwärmen im Vakuum auf 500 bis 600° K oder bei Zutritt von Sauerstoff. Erst nach erneuter Behandlung mit atomarem Wasserstoff wird wieder Oberflächenleitung beobachtet. Damit ergibt sich ein empfindliches Nachweisverfahren für atomaren Wasserstoff. — Aus dem gemessenen Oberflächenleitwert folgt eine Dichte der durch den Wasserstoff erzeugten Oberflächendonatoren, die $6 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} übersteigt. Zur Deutung werden sowohl eine Anreicherungsrandschicht mit stark entartetem Elektronengas, als auch ein direkter Elektronenaustausch zwischen den Oberflächendonatoren in Betracht gezogen. Nach Erhitzen in Wasserstoff (800° K) zeigen die ZnO-Kristalle eine gutleitende Oberflächenschicht von größerer Beständigkeit (Typ B). Die Oberflächenleitung verschwindet hier zwar ebenso durch Einwirkung von Sauerstoff wie bei Typ A, tritt aber nach Wegheizen des adsorbierten Sauerstoffes ohne erneute Wasserstoffbehandlung wieder hervor. Hierüber wurde bereits berichtet [*5*], [*6*]. — Die Oberflächenleitung, Typ B, kann nicht durch Eindiffusion von Wasserstoff nur in die obersten Kristallschichten erklärt werden. Möglicherweise liefert der durch Reduktion an der Kristalloberfläche gebildete Zinküberschuß in diesem Falle die Oberflächendonatoren.

I. Einleitung

Zinkoxyd* spielt als Katalysator eine wichtige Rolle in der Chemie. In zunehmendem Maße versucht man hierbei, die katalytischen Eigenschaften aus dem Halbleitercharakter des ZnO zu verstehen [*1*], [*4*], [*9*], [*11*], [*16*]. Bei unseren Untersuchungen am ZnO wurde der umgekehrte Weg durchlaufen: Unter geeigneten Versuchsbedingungen ergab sich, daß nicht nur bei polykristallinen Proben, sondern auch bei Einkristallen

* ZnO wurde bisher stets n-leitend gefunden. Die Absorptionskante liegt für 300° K bei 3,2 eV. Literatur über ZnO ist aufgeführt bei [*19*], [*20*].

der elektrische Leitwert der Probe völlig vom Zustand der Oberfläche bestimmt wurde. Daraus folgte die Notwendigkeit, die Oberfläche zu untersuchen, um zu einem Verständnis des Halbleiters zu gelangen.

Die ersten mit Einkristallen gefundenen Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [*5*], [*6*]. Sie betrafen eine durch Erhitzen in Wasserstoff erzeugte Oberflächenleitung. Im folgenden wird über eine Fortsetzung dieser Experimente berichtet. Hierbei ergab sich eine zweite Art von Oberflächenleitung, die durch atomaren Wasserstoff, auch bei tiefen Temperaturen, hervorgerufen wird. In dieser Arbeit soll nur die Dunkelleitung behandelt werden.

II. Herstellung der Einkristalle und Versuchsanordnung

Die ZnO-Kristalle waren in bekannter Weise aus der Dampfphase gezogen [*13*] und hierbei zum Teil mit einem Indium- bzw. Kupferzusatz versehen [*2*]. Zur Messung dienten sechsseitige Prismen mit einer Seitenlänge von etwa 0,2 mm und einer Längsachse von etwa 10 mm. Die zusatzfreien Kristalle waren farblos, klar durchsichtig und zeigten glatte reflektierende Oberflächen. Die indiumhaltigen Kristalle waren blau gefärbt, während die mit Kupferzusatz versehenen bei hoher Dotierung einen grünbraunen Schimmer zeigten.

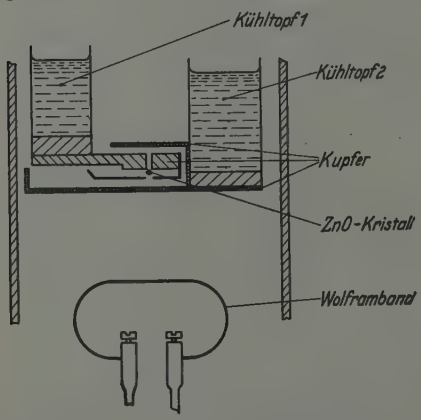


Fig. 1. Schema eines Teiles der Vakuumapparatur zur Erläuterung der Wasserstoffbehandlung. Querschnitt des Wolframbandes $9 \cdot 10^{-2} \times 8 \cdot 10^{-3}$ cm²

Die Messung des Leitwertes erfolgte mit vier aufgesetzten Sonden. Sie bestanden aus Wolframfedern mit angeschweißten Platinblechen, deren Kanten alle von der gleichen Seite auf den Kristall drückten. Der Abstand der Stromzuführungen betrug 5 mm, während die Potentialsonden etwa 1 mm voneinander entfernt waren. Die Sondenspannung zeigte ein Elektrometerverstärker mit Schwingkondensator an. Der im folgenden angegebene Leitwert ist einfach als Strom/Sondenspannung berechnet. Er hängt daher noch von der speziellen Geometrie der Versuchsanordnung ab. Man kann für die Oberflächenleitung davon freikommen, wenn man den Leitwert G eines quadratischen Flächenstückes angibt:

$$G = e \cdot \mu_{\text{eff}} \cdot \nu \; [\Omega^{-1}],$$

wobei e = Elementarladung, μ_{eff} = effektive Elektronenbeweglichkeit in der Randschicht [*15*], ν = Flächendichte der Leitungselektronen in

der Randschicht. Diese Umrechnung wurde hier nicht durchgeführt, da der Abstand der Potentialsonden etwa gleich dem Kristallumfang ist, also bereits ein annähernd quadratisches Oberflächenstück gemessen wird. Außerdem geben die Kurven zum Teil auch Volumleitwerte wieder.

Die Vakuumapparatur wurde bereits beschrieben [*6*]. Fig. 1 zeigt eine Teilansicht mit den zwei Kühltöpfen und ihrem Blendensystem zur Fernhaltung der Temperaturstrahlung und der Restdämpfe vom Kristall. Beide Kühltöpfe können durch Tauchsieder bis auf 650° K aufgeheizt, durch flüssigen Sauerstoff und Pumpen bis auf 60° K abgekühlt werden. Die Bohrung in dem Kupferarm über dem Kristall und die Öffnung in der Blende dicht unterhalb sind für Experimente mit Lichteinstrahlung vorgesehen. An die Stelle der Elektronenkanone ist ein durch Strom heizbares Wolframband getreten.

Flüssiger Sauerstoff lieferte das für die Adsorptionsexperimente benötigte Gas, der Wasserstoff gelangte durch ein glühendes Palladiumröhrchen in die Apparatur. Hierbei blieb eine große Kühlfalle stets mit dem Rezipienten verbunden und auch der Kühltopf 2 befand sich im allgemeinen auf tiefer Temperatur. Den Gasdruck zeigte ein thermoelektrisches Manometer an.

III. Beschreibung und Ergebnisse der Experimente

Zunächst wird über einige orientierende Versuche mit Sauerstoff und molekularem Wasserstoff berichtet, dann über das eigentliche Anliegen der Arbeit, die Wirkung von atomarem Wasserstoff. Die Gase wurden nach Einwirken auf den Kristall stets wieder abgepumpt bis das Ionisationsmanometer nur noch einige 10^{-7} Torr anzeigte. Dann erst erfolgte die Messung des Leitwertes. Wenn bei „Erhitzen im Vakuum" Dauer und Temperatur nicht angegeben sind, so wurde der Kristall 10 min lang auf 600 bis 650° K erwärmt.

1. Wirkung von Sauerstoff und Wasserstoff auf den Leitwert von ZnO-Kristallen

Manchmal besitzen die Kristalle von der Züchtung her eine gutleitende Oberflächenschicht, die an einer Abhängigkeit des bei tiefen Temperaturen gemessenen Leitwertes von der Sauerstoffbeladung der Oberfläche zu erkennen ist. Diese Schicht läßt sich leicht entfernen durch kurzes Erhitzen des Kristalles auf etwa 1000° K in Luft oder im Vakuum. An einem solchen Kristall, der also zunächst noch keine Auszeichnung der Oberfläche für den Leitungsvorgang zeigt, sollen die Einflüsse der verschiedenen Gasbehandlungen auf den Leitwert erläutert werden.

a) Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen. Fig. 2, Kurve *a*, zeigt den Leitwert eines Kristalles ohne besondere Vorbehandlung als Funktion

der Temperatur. Erhitzen im Vakuum oder Einwirkung von Sauerstoff (300° K) ändern diese Kurve praktisch nicht. Nach früheren Untersuchungen [5] bedeutet das: Bei der Verteilung der Leitfähigkeit im Kristallquerschnitt ist die Oberfläche nicht besonders bevorzugt, und die Dicke einer durch adsorbierten Sauerstoff erzeugten Verarmungsrandschicht ist klein gegen den Kristallradius. Der Sauerstoff hat daher keinen Einfluß auf den in Längsrichtung gemessenen Leitwert des Kristalles, kann sich jedoch durch Gleichrichtung an einer aufgesetzten Sonde bemerkbar machen, falls der Kontaktdruck hinreichend niedrig ist. In Fig. 3 ist die Kennlinie eines gleichrichtenden Kontaktes zwischen einer Platinkugel und einem sauerstoffbeladenen Kristall wiedergegeben. Das Vorzeichen der Gleichrichtung entspricht der negativen Flächenladung des adsorbierten Sauerstoffes und der positiven Raumladung der ionisierten Donatoren. Durch vorübergehendes Erwärmen im Vakuum auf 600° K wird der Sauerstoff entfernt und die Gleichrichtung beseitigt.

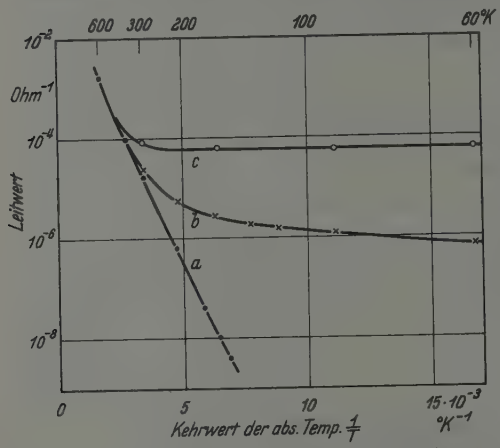


Fig. 2. ZnO-Kristall Nr. 45 (Kupferzusatz $10^{18}-10^{19}$ cm^{-3}), Leitfähigkeit bei 293° K: $\sigma = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}$ cm^{-1}. Leitwert als Funktion der Temperatur. *a* Vor der Wasserstoffbehandlung, im Vakuum erhitzt, Volumleitwert. Nahezu gleiche Kurve nach Einwirkung von Sauerstoff (300° K, 3 Torr, 1 min). *b* Nach Erhitzen in Wasserstoff (800° K, 5 at, 15 min). Geht durch Einwirkung von Sauerstoff (wie oben) in *a* über, nach Erhitzen im Vakuum wieder in *b*. *c* Nach Gasentladung in Wasserstoff (300° K, 10^{-2} Torr, 1 min). Geht durch Einwirkung von Sauerstoff (wie oben) in *a* über, nach Erhitzen im Vakuum bleibt *a*

b) Molekularer Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen und Drucken. Einwirkung von Wasserstoff mit einem Druck von 10^{-1} bis 2 Torr bei einer Temperatur von 90 bis 530° K erzeugt während 2 bis 8 min keine nach Abkühlen in Wasserstoff und Abpumpen beobachtbare Änderung der Kurve *a*, Fig. 2. Auch bei längeren Zeiten (6 Std, 300° K) zeigt sich kein Einfluß des Wasserstoffes auf den Leitwert.

c) Molekularer Wasserstoff bei höheren Temperaturen und Drucken. Erhitzen in Wasserstoff (800° K, 5 at, 15 min) erzeugt in bekannter Weise [5], [6] eine gutleitende Oberflächenschicht (im folgenden als Typ B bezeichnet). Nach der Wasserstoffbehandlung wird der Kristall an Luft gebracht und in die Vakuumapparatur eingesetzt. Nach Erhitzen im Vakuum (Entfernung von adsorbiertem Luftsauerstoff) ergibt sich dann Kurve *b* in Fig. 2. Einwirkung von Sauerstoff führt zu Kurve *a* zurück (Bindung von Leitungselektronen der gutleitenden Oberflächenschicht

durch adsorbierten Sauerstoff). Erneutes Erhitzen im Vakuum (Desorption von Sauerstoff) ergibt wieder Kurve *b*, mit einem geringen Verlust an Leitwert.

d) Molekularer Wasserstoff und adsorbierter Sauerstoff. Nach den Ergebnissen in Abschnitt b) hat der molekulare Wasserstoff bei niedrigen Drucken und Temperaturen keinen Einfluß auf den anschließend im Vakuum gemessenen Leitwert. Vielleicht reagiert er aber mit dem adsorbierten Sauerstoff? Bei den unter b) angeführten Experimenten ist auf diese Frage keine Antwort zu bekommen. Wird dagegen ein nach Abschnitt c) präparierter Kristall mit Sauerstoff beladen, so ist eine Entfernung von adsorbiertem Sauerstoff, z. B. durch Reaktion mit Wasserstoff, an der Zunahme des bei tiefen Temperaturen gemessenen Leitwertes zu erkennen. Das Experiment ergibt keine Änderung des Leitwertes für den sauerstoffbeladenen Kristall (Kurve *a*, Fig. 2) durch die Wasserstoffbehandlung bei niedrigen Drucken und Temperaturen (300 bzw. 130° K, 1 Torr, 5 min). Dieses Ergebnis gestattet allerdings nicht, jede Reaktion auszuschließen, sondern es besagt nur, daß die durch den adsorbierten Sauerstoff gebundenen Elektronen bei der Einwirkung des molekularen Wasserstoffes nicht wieder frei werden. Eine Reaktion ohne Rückkehr von Elektronen zum Kristall ist z. B.: $\frac{1}{2}\,H_2 + O^-_{ads} \rightarrow OH^-_{ads}$ [*21*].

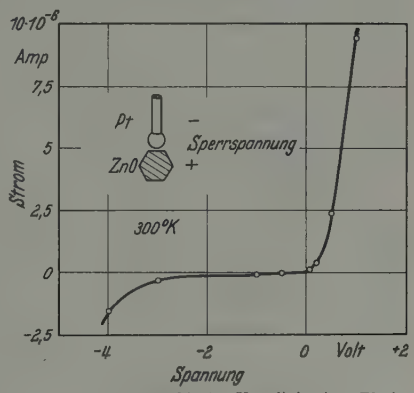


Fig. 3. ZnO-Kristall Nr. 41. Kennlinie eines Platinkontaktes am sauerstoffbeladenen Kristall. Die Gleichrichtung ist nach Erhitzen im Vakuum verschwunden

e) Atomarer Wasserstoff. Der molekulare Wasserstoff reagiert also bei niedrigen Drucken und Temperaturen in den angegebenen Zeiten weder mit dem vorher im Vakuum erhitzten Kristall, noch mit dem adsorbierten Sauerstoff so weit, daß eine nachweisbare Änderung des Leitwertes eintritt. Drastische Effekte ergeben sich dagegen, wenn man unter Beibehaltung der Versuchsbedingungen nur die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffes durch Spaltung des Moleküls erhöht: Wir beginnen wieder mit einem Kristall, der auch nach Erhitzen im Vakuum keine Änderung des Leitwertes gegenüber dem mit Sauerstoffbeladung gemessenen zeigt (Fig. 2, *a*). Nach einer Gasentladung in Wasserstoff, die den Kristall selbst nicht erreicht, sondern unterhalb des Blendensystems stattfindet (Fig. 1), folgt Kurve *c*, Fig. 2. Sie zeigt einen hohen, weitgehend temperaturunabhängigen Leitwert. Einwirkung von Sauerstoff bei 300° K führt in weniger als einer Minute zurück zu Kurve *a*.

Daraus folgt, daß der durch den atomaren Wasserstoff erzeugte Leitwert an der Kristalloberfläche sitzt. Im Gegensatz zu der unter c) beschriebenen Oberflächenleitung, Typ B, erscheint hier nach Erhitzen im Vakuum nicht wieder Kurve *c*, sondern *a*. Der durch die Gasentladung erzeugte Leitwert ist also beim Erhitzen zusammen mit dem Sauerstoff verschwunden. Im folgenden wird diese Art von Oberflächenleitung bzw. -schichten als Typ A bezeichnet.

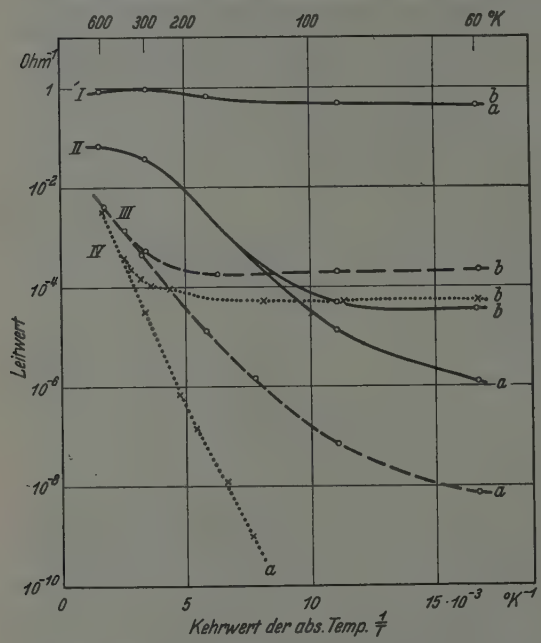


Fig. 4. Einfluß von atomarem Wasserstoff auf den Leitwert von ZnO-Kristallen sehr verschiedener Leitfähigkeit. *I* Kristall Nr. 53 (Indium-Zusatz etwa $2 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}), Leitfähigkeit bei 293° K: $\sigma = 93\ \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}. *II* Kristall Nr. 54, 293° K: $\sigma = 2{,}5\ \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}. *III* Kristall Nr. 50, 293° K: $\sigma = 3{,}3 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}. *IV* Kristall Nr. 49 (Kupfer-Zusatz $10^{18} - 10^{19}$ cm^{-3}), 293° K: $\sigma = 6{,}4 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}. *a* Nach Ausheizen im Vakuum, Volumleitwert. *b* Nach Einwirkung von atomarem Wasserstoff (glühendes W-Band, 300° K, $p_{H_2} = 10^{-2}$ Torr, 1 min). Nach anschließender Einwirkung von Sauerstoff (300° K, 3 Torr, 1 min) folgt wieder *a*

Ähnlich wie die Gasentladung wirkt das Glühen eines Wolframbandes in Wasserstoff. Auch hierbei entsteht atomarer Wasserstoff [8], [3], der mit der Kristalloberfläche reagiert und eine gutleitende Schicht, Typ A, erzeugt. Das Wolframband ist von dem Kristall durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Kupferblende getrennt. Nur durch Diffusion um die Blende herum kann der atomare Wasserstoff zum Kristall gelangen (Fig. 1).

2. Einfluß der Kristalleigenschaften auf die Oberflächenleitung, Typ A

a) Verschiedene Volumleitfähigkeit. Welchen Einfluß hat die Volumleitfähigkeit auf die Oberflächenleitung? Zur Klärung dieser Frage wurden Kristalle mit sehr verschiedener Volumleitfähigkeit untersucht (Fig. 4). Bei 125° K z. B. variiert sie von Kristall II bis Kristall IV um den Faktor 10^6 (jeweils Kurve *a*). Dagegen liegen die durch atomaren Wasserstoff (glühendes Wolframband) erzeugten Oberflächenleitwerte alle innerhalb einer Größenordnung (jeweils Kurve *b*). Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenleitung ist, wie auch Fig. 2 und 7 zeigen, sehr gering. Eine Trennung der Oberflächen- von der Volumleitung gelingt daher am besten bei tiefen Temperaturen. Kurve *I* in Fig. 4 bildet eine Aus-

nahme. Hier kann nicht entschieden werden, ob der Wasserstoff auf die Kristalloberfläche wirkt, da der Volumleitwert des Kristalles auch bei tiefen Temperaturen zu hoch liegt.

b) Bereits vorhandene Oberflächenleitung, Typ B, und adsorbierter Sauerstoff. Eine bereits vorhandene Oberflächenleitung, Typ B (vgl. Abschnitt III, 1.c), wird durch Gasentladung in Wasserstoff auf die gleiche Größenordnung gebracht, wie bei den in Fig. 4 wiedergegebenen Messungen. Das bedeutet in Fig. 2 einen Übergang von Kurve *b* auf Kurve *c*. Einwirkung von Sauerstoff führt zurück zu Kurve *a*. Nach Erhitzen im Vakuum erscheint nicht wieder Kurve *c*, sondern nur Kurve *b*, mit dem üblichen geringen Verlust an Leitwert. Hierbei spielt es keine Rolle, ob der Kristall vor der Wasserstoffbehandlung mit Sauerstoff beladen war oder nicht. Zu einer bereits vorhandenen, durch Erhitzen in Wasserstoff erzeugten Oberflächenleitung, Typ B, kann also durch Einwirkung von atomarem Wasserstoff noch eine Oberflächenleitung, Typ A, hinzugefügt werden.

3. Weitere Beobachtungen zur Oberflächenleitung, Typ A

a) OHM*sches Gesetz.* Die Angabe eines Leitwertes wird dadurch gerechtfertigt, daß die Oberflächenleitung in weitem Bereiche dem OHMschen Gesetz gehorcht (Fig. 5).

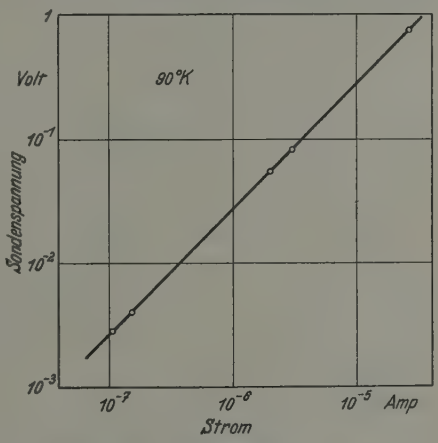


Fig. 5. ZnO-Kristall Nr. 56. Prüfung des OHMschen Gesetzes für die Oberflächenleitung. Sondenabstand 1 mm

b) Zeitliche Änderungen. Registriert man den Anstieg des Leitwertes während der Einwirkung von atomarem Wasserstoff, so ergeben sich Kurven mit Sättigungscharakter (Fig. 6). Im Vakuum geht der Oberflächenleitwert im Laufe der Zeit zurück, wohl durch Adsorption von Restgasen. Beim ersten Kühlen des Kristalles nach der Wasserstoffbehandlung scheint dieses Absinken etwas schneller zu verlaufen, dann setzt es sich nur noch langsam fort. In Fig. 7 gibt Kurve *a* den Volumleitwert des Kristalles wieder, Kurve *b* zeigt den Leitwert unmittelbar nach der Wasserstoffbehandlung und Kurve *c* nach anschließendem zweistündigem Warten.

Ein schnelleres Absinken des Leitwertes läßt sich durch Erwärmen im Vakuum erreichen: Nach 5 min bei 500° K wird Kurve *d*, Fig. 7 gemessen, nach weiteren 5 min bei der gleichen Temperatur Kurve *e*. Nach

10 min bei 600° K folgt Kurve *a*, die Oberflächenleitung ist nicht mehr meßbar. Zum gleichen Endergebnis führt das Erhitzen auf 600° K nicht im Vakuum, sondern in Wasserstoff (10^{-1} Torr). Im Gegensatz zur Ober-

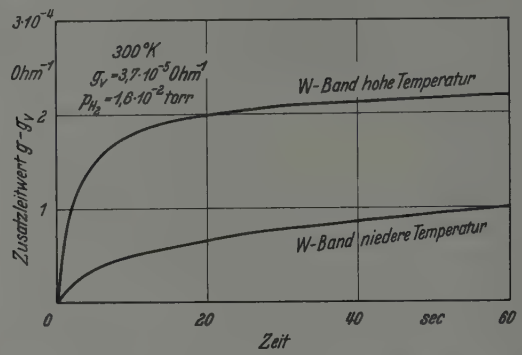


Fig. 6. ZnO-Kristall Nr. 49 (Kupferzusatz). Zeitlicher Verlauf der Zunahme des Leitwertes bei Einwirkung von atomarem Wasserstoff. Zeitnullpunkt: Einschalten des Heizstromes für das Wolframband. Einstellzeit der Registriervorrichtung für die Sondenspannung 1 sec. g_v = Volumleitwert

flächenleitung, Typ B, kann also die Oberflächenleitung Typ A bereits durch Erhitzen im Vakuum auf 600° K beseitigt werden, ähnlich wie der adsorbierte Sauerstoff.

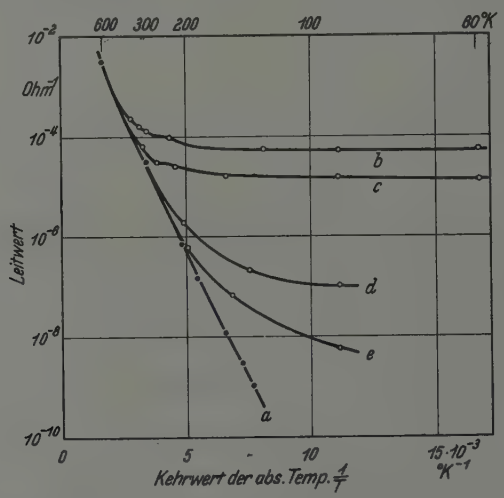


Fig. 7. ZnO-Kristall Nr. 49 (Kupferzusatz). Leitwert als Funktion der Temperatur. *a* Nach Erhitzen im Vakuum (600° K, 10 min), Volumleitwert. *b* Nach Einwirkung von atomarem Wasserstoff (glühendes Wolframband). *c* Nach Wasserstoffbehandlung bis zur Messung 2 Std gewartet (90° K, Vakuum $< 5 \cdot 10^{-7}$ Torr). *d* Nach schwachem Erhitzen im Vakuum (500° K, 5 min). *e* Nach erneutem schwachem Erhitzen

c) Einfluß der Kristalltemperatur bei der Wasserstoffbehandlung. Bei der tiefsten, wegen der Wärmeleitung des Wasserstoffes erreichbaren Temperatur, 86° K, wird die Oberflächenleitung in ähnlicher Weise

hervorgerufen, wie bei 300° K oder bei 500° K. In letzterem Falle muß nur durch schnelles Abkühlen des Kristalles nach Abschalten des Wolframbandes das Wegheizen der Schicht vermieden werden. Die Temperatur des Kristalles bei der Wasserstoffbehandlung ist also nicht kritisch. Eine eingehendere quantitative Untersuchung steht noch aus.

d) Einfluß von Wasserdampf. Bei der Reduktion eines Oxydes durch Wasserstoff kann Wasser entstehen. Um zu prüfen, ob die Oberflächenleitung trotz der gekühlten Kupferblende durch Wasser verursacht wird, erfolgten einige orientierende Versuche. Zum Beispiel wurde hierbei Wasser an der Pumpe längere Zeit entgast und dann der zuvor im Vakuum erhitzte Kristall bei 340° K einem Wasserdampfdruck von 4 Torr 5 min lang ausgesetzt. Nach dem Abpumpen zeigte der bei tiefen Temperaturen gemessene Leitwert keine Änderung gegenüber dem des ausgeheizten Kristalles.

4. ZnO als Detektor für atomaren Wasserstoff

Dem bekannten Nachweisverfahren für atomaren Wasserstoff, das mit Molybdänoxyd arbeitet [*18*], kann vielleicht ein neuer H-Detektor zur Seite gestellt werden, der ZnO-Kristalle verwendet. Das gelbe Molybdänoxyd färbt sich unter der Einwirkung von atomarem Wasserstoff blau und liefert „Bilder" eines H-Atomstrahls. Der ZnO-Kristall erhöht seinen Leitwert, sobald H-Atome auf seine Oberfläche treffen (vgl. Fig. 6). Man erhält also ein kräftiges elektrisches Signal, wenn ein bestimmtes Flächenelement von einigen Zehntelmillimetern Durchmesser von H-Atomen getroffen wird. Zur Regenerierung muß man entweder den Kristall im Vakuum kurz auf 600° K erwärmen (z.B. direkt durch Stromfluß), oder aber Sauerstoff bzw. Luft bei Zimmertemperatur vorübergehend auf den Kristall wirken lassen.

IV. Diskussion

Nach den Ergebnissen der Experimente ist es also möglich, durch Wasserstoffeinwirkung zwei verschiedene Arten von Oberflächenleitung an ZnO-Kristallen zu erzeugen. Die geringe Temperaturabhängigkeit sowie der Einfluß des Sauerstoffes sprechen in beiden Fällen gegen eine Ionenleitung, z.B. in einer Wasserhaut (vgl. Abschnitt III, 3.d). Im Gegensatz zu den „Channels" am Germanium ist bei der Oberflächenleitung am ZnO nicht mit Inversionsschichten zu rechnen. Der Bandabstand beträgt etwa 3 eV und das Fermi-Niveau liegt im Kristallinneren dicht unter dem Leitungsband. Es wäre also eine Potentialaufwölbung von annähernd 3 V nötig, um eine Inversionsschicht mit hoher Trägerdichte zu erhalten. Außerdem müßte dann z.B. der Sauerstoff den Oberflächenleitwert erhöhen, während stets eine Erniedrigung gefunden wird.

Die Beobachtungen müssen daher durch eine Anreicherung von Donatoren an der Kristalloberfläche erklärt werden. Zwei Modelle, die für die beiden Arten von Oberflächenleitung in Frage kommen, wurden bereits kurz diskutiert [*6*], Fig. 6a und b.

1. Durch atomaren Wasserstoff erzeugte Oberflächenleitung (Typ A)

Durch Einwirkung von atomarem Wasserstoff entstehen, auch bei tiefen Temperaturen (86° K), gutleitende Oberflächenschichten von geringer Beständigkeit. Ihr Beitrag zum Leitwert verschwindet durch Adsorption von Sauerstoff, nach Wegheizen des Sauerstoffs tritt die Oberflächenleitung nicht wieder hervor. Die Schichten können auch ohne vorherige Sauerstoffadsorption im Vakuum bereits bei Temperaturen von 500 bis 600° K in kurzer Zeit entfernt werden.

Es handelt sich hierbei wohl um adsorbierte Donatoren oder jedenfalls Donatoren, die durch eine Oberflächenreaktion* gebildet werden und an der Oberfläche bleiben. Die Schichten entstehen auch bei tiefen Temperaturen, wo alle Diffusion weitgehend eingefroren ist.

a) Abschätzung der Flächendichte der ionisierten Donatoren aus dem gemessenen Leitwert. Nehmen wir die aus dem HALL-Effekt gefundene Beweglichkeit der Elektronen im Kristallinneren mit etwa 10^2 cm²/Volt · sec [*12*] auch für die Oberflächenschicht, so folgt aus einem Leitwert von $10^{-4}\,\Omega^{-1}$ (Fig. 2, 4, 7) eine Flächendichte der Leitungselektronen und damit der ionisierten Donatoren von $\nu = 6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Nun ist aber damit zu rechnen, daß die Beweglichkeit in dünnen Oberflächenschichten geringere Werte hat, als im Volumen [*15*]. Dann ergibt sich mit Hilfe der Volumbeweglichkeit nur ein unterer Grenzwert der Flächendichte. Wir schreiben daher $\nu > 6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Bei regelmäßiger Anordnung ist der Abstand zweier benachbarter Donatoren dann $\nu^{-\frac{1}{2}} < 4 \cdot 10^{-7}$ cm. Ist die Oberflächenbeweglichkeit um zwei Größenordnungen kleiner, so nähert sich ν dem Wert für eine monoatomare Schicht.

b) Anreicherungsrandschicht. Die Elektronen der Oberflächendonatoren werden durch eine Diffusionsspannung am tieferen Eindringen in den Kristall gehindert. Es entsteht eine Anreicherungsschicht, in der die Elektronendichte größer als im Kristallinneren ist. Die folgende Arbeit [*7*] behandelt die Theorie einer solchen Schicht. Dabei wird gezeigt, daß für eine Flächendichte von $6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ und größer mit einer

* Für die Chemisorption von Wasserstoff an ZnO schlagen PARRAVANO und BOUDART [*11*] folgendes Bild vor: An der Kristalloberfläche entstehen durch Anlagerung von Protonen an O^{2-}-Ionen OH^--Ionen. Die überschüssigen Elektronen ergeben neutrale Zinkatome. Möglicherweise verläuft die Reaktion in unserem Falle nicht bis zur Bildung von neutralem Zink, sondern die OH^--Ionen sind die ionisierten Oberflächendonatoren.

starken Entartung des Elektronengases zu rechnen ist. Die effektive Masse wurde hierbei mit $^1/_5$ der Masse freier Elektronen angesetzt. Messungen des HALL-Effektes an ZnO-Kristallen legen die Annahme dieses Wertes nahe [*12*]. Für die Randschichtdicke l, innerhalb deren sich 31/32 aller Elektronen der Randschicht befinden, folgt: Wenn $6 \cdot 10^{12} < \nu < 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$, dann $8 \cdot 10^{-7} > l > 4 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{cm}$. Die Hälfte aller Elektronen befindet sich in einer Schicht der Dicke $0{,}15\,l$.

Mit der Vorstellung einer entarteten Anreicherungsschicht paßt die gefundene weitgehende Temperaturunabhängigkeit des Oberflächenleitwertes zusammen. Neben der Elektronenzahl muß auch die Beweglichkeit praktisch unabhängig von der Temperatur sein. Ähnliches wird bei den Kristallen mit großem Indiumzusatz gefunden (Fig. 4, *I*).

c) Zentrenleitung. Die geringe Dicke der Randschicht im Vergleich zum Abstand zweier Donatoren und zur Gitterkonstante zeigt, daß das Bild einer kontinuierlichen Raum- und Flächenladung eine starke Vereinfachung darstellt. Trotzdem kann man der Abschätzung entnehmen, daß die meisten Elektronen wegen der entstehenden Diffusionsspannung in unmittelbarer Nähe der Donatorenschicht bleiben. Für den Leitungsvorgang kann daher, wenigstens bei höheren Flächendichten, auch der direkte Austausch von Elektronen zwischen den einzelnen Donatoren eine Rolle spielen [*14*]. Hierbei ist ebenfalls mit einer geringeren Elektronenbeweglichkeit zu rechnen als im Volumen, d.h. mit einer größeren Flächendichte als $6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Nimmt man an, daß die durch den atomaren Wasserstoff erzeugten Donatoren nicht an der Oberfläche bleiben, sondern trotz der niedrigen Temperatur eine gewisse Strecke in das Gitter eindringen, so wächst die Dicke der gutleitenden Schicht entsprechend an. Doch kann nach den Beobachtungen über Sauerstoffeinfluß die Eindringtiefe der Donatoren nicht größer sein, als die Dicke einer durch Adsorption von Sauerstoff erzeugten Verarmungsrandschicht [*5*].

2. *Durch Erhitzen in Wasserstoff erzeugte Oberflächenleitung Typ B*

Durch Erhitzen in Wasserstoff (800° K) entstehen ziemlich beständige Oberflächenschichten (Typ B). Ihre Leitungselektronen können zwar weitgehend durch adsorbierten Sauerstoff gebunden werden, aber nach Wegheizen des Sauerstoffes bei 600° K im Vakuum findet sich der hohe Leitwert fast unverändert wieder. Um die Schichten zu entfernen, sind wesentlich höhere Temperaturen als 600° K nötig [*5*].

a) Wasserstoffdonatoren. Bei hinreichenden Wasserstoffdrucken, Temperaturen und Zeiten erhöht eine von der Oberfläche des Kristalles ausgehende Diffusion von Donatoren die Leitfähigkeit im gesamten Querschnitt des Kristalles [*10*], [*17*], [*5*]. Der Diffusionskoeffizient D

beträgt bei 800° K $7 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec. Mit der Zeit $t = 15$ min und dem Kristallradius $r_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ cm ergibt sich $D \cdot t/r_0^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$. In [*10*], Fig. 6 und 7 ist die Diffusionsgleichung für einen unendlich langen zylindrischen Körper ausgewertet. Aus dem Verlauf der Kurve für $D \cdot t/r_0^2 = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$ folgt, daß die Wasserstoffkonzentration bei $r/r_0 = {}^1/_2$, also in einem Abstand von $1 \cdot 10^{-2}$ cm von der Kristalloberfläche, bereits über die Hälfte des Wertes an der Oberfläche gestiegen ist. Damit ist die „Reichweite" des adsorbierten Sauerstoffes [*5*] um mindestens zwei Größenordnungen überschritten. Die gutleitende Oberflächenschicht, Typ B, kann also nicht durch das Eindiffundieren von „Wasserstoff" erklärt werden.

b) Zinkdonatoren. Bei der Reduktion des ZnO durch den Wasserstoff entsteht an der Kristalloberfläche Zink, dessen Konzentration durch die Differenz von Reduktions- und Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Eine im Mikroskop beobachtbare Zerstörung der Oberfläche und eine meßbare Abnahme des Kristallquerschnittes wurden allerdings erst bei höheren Temperaturen gefunden. Für die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten von überschüssigem Zink bei 800° K liegen noch keine Messungen vor.

Wahrscheinlich besteht die Oberflächenschicht, Typ B, aus einer Anreicherung von Zink an der Kristalloberfläche. Dieses ist bereits so fest im Gitter gebunden, daß die Reaktion mit dem adsorbierten Sauerstoff nicht zur vollständigen Oxydation führt, sondern der Sauerstoff bei 600° K im Vakuum wieder desorbiert wird, ohne gleichzeitigen stärkeren Verlust an Zink durch Reaktion oder Verdampfung. Infolge der hohen Konzentration der Donatoren ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gering: Mit sinkender Temperatur hebt sich der Leitwert der Oberflächenschicht immer deutlicher von dem des Volumens ab. Vielleicht liegt auch bei diesen Schichten, Typ B, ein direkter Austausch von Elektronen zwischen den einzelnen Donatoren vor.

V. Schluß

Aus der Untersuchung der Oberflächenleitung erhält man Aussagen über die Störstellendichte an der Oberfläche. Diese Störstellendichte ist wohl auch für die katalytische Wirkung des Halbleiters ein maßgebender Faktor. Dafür spricht die Tatsache, daß die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zur Beeinflussung der Oberflächenleitung den bei Oxydkatalysatoren üblichen „Aktivierungen" ähnlich sind (z. B. Erhitzen im Vakuum oder in einem reduzierenden Gas). Hierbei kann die Störstellendichte an der Oberfläche um Größenordnungen geändert werden. Die Messung der Oberflächenleitung bietet danach vielleicht die Möglichkeit, Schlüsse auf den Grad der „Aktivierung" und die katalytischen Eigenschaften einer Halbleiterprobe zu ziehen.

Herrn Professor Dr. E. Mollwo danke ich herzlich für sein förderndes Interesse. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Leihgaben.

Literatur

[*1*] Block, J.: Werkstoffe u. Korrosion **7**, 127 (1956). — [*2*] Bogner, G.: Erlanger Diplomarbeit 1956. — [*3*] Bonhoeffer, K. F.: Ergebn. exakt. Naturw. **6**, 201 (1927). — [*4*] Hauffe, K.: Dechema Monographien **26**, 301 (1956). — [*5*] Heiland, G.: Z. Physik **138**, 459 (1954). — [*6*] Heiland, G.: Z. Physik **142**, 415 (1955). — [*7*] Heiland, G.: Z. Physik **148**, 28 (1957). — [*8*] Langmuir, J.: J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912). — [*9*] Molinari, E., and G. Parravano: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5233 (1953). — [*10*] Mollwo, E.: Z. Physik **138**, 478 (1954). — [*11*] Parravano, G., and M. Boudart: Advances in Catalysis, Bd. 7, S. 50. New York: Academic Press 1955. — [*12*] Rupprecht, H.: Diss. Erlangen 1957. — [*13*] Scharowsky, E.: Z. Physik **135**, 318 (1953). — [*14*] Schottky, W.: Z. Elektrochem. **45**, 33 (1939). — [*15*] Schrieffer, J. R.: Phys. Rev. **94**, 1420 (1954). — [*16*] Schwab, G. M.: Angew. Chem. **65**, 502 (1953). — [*17*] Thomas, D. G., and J. J. Lander: J. Chem. Phys. (im Druck). — [*18*] Wrede, E.: Z. Physik **41**, 569 (1927). — [*19*] Miller jr., P. H.: Photoconductivity Conference Atlantic City 1954. New York: J. Wiley 1956. — [*20*] Mollwo, E.: Im gleichen Tagungsbericht. — [*21*] Morrison, S. R.: Advances in Catalysis, Bd. 7, S. 290. New York: Academic Press 1955.

Zeitschrift für Physik. Bd. 148, S. 28—33 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik an der Universität Erlangen

Zur Theorie der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche von Halbleitern

Von

G. Heiland

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. November 1956)

Für eine durch Oberflächenzustände erzeugte Anreicherungsrandschicht wird die Differentialgleichung aufgestellt. In der Raumladung werden hierbei nur die beweglichen, von den Oberflächenzuständen hervorgerufenen, Ladungsträger berücksichtigt. Die geschlossene Integration gelingt sowohl mit der klassischen Näherung der Boltzmann-Statistik, als auch mit der Näherung der Fermi-Statistik für starke Entartung. Die Ergebnisse werden numerisch ausgewertet, in Kurven dargestellt und auf Messungen der Oberflächenleitung an ZnO-Kristallen angewandt.

I. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Oberflächenleitung an ZnO-Kristallen[1] ergab sich die Notwendigkeit, die Eigenschaften von Anreicherungsrandschichten zu berechnen. Solche Schichten können an der Oberfläche von Halbleitern durch Oberflächenzustände hervorgerufen werden[2]. Eine Diskussion hierzu gaben Engell und Hauffe[3] unter Benutzung der Boltzmann-Statistik und mit der vereinfachenden Annahme einer vom Ort unabhängigen Raumladungsdichte in der Randschicht. Eine Lösung der Differentialgleichung und eine Berücksichtigung der Fermi-Statistik wurden dabei nicht vorgenommen.

Im folgenden wird die Differentialgleichung der Anreicherungsrandschicht sowohl für den Fall kleiner Elektronendichten (Boltzmann-Statistik) wie für den großer Elektronendichten (Fermi-Statistik, starke Entartung) gelöst. Das betrachtete Modell besteht aus einer durch Adsorption oder Reaktion gebildeten Oberflächenschicht von Donatoren auf einem n-Halbleiter. Entsprechende Gleichungen gelten für den Fall von Oberflächenakzeptoren auf einem p-Halbleiter.

---

[1] Heiland, G.: Z. Physik **148**, 15 (1957).
[2] Bardeen, J.: Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
[3] Hauffe, K., u. H. J. Engell: Z. Elektrochem. **56**, 366 (1952).

II. BOLTZMANN-Statistik

Es sei:

x = Ortskoordinate von der Kristalloberfläche in das Innere,

$n(x)$ = Dichte der Leitungselektronen, wobei im Inneren des Halbleiters, außerhalb der Randschicht, gilt $n = n_H = \text{const}$,

ε = dielektrische Konstante,

k = BOLTZMANN-Konstante,

ν = Flächendichte der ionisierten Oberflächendonatoren.

Beschränken wir uns auf den Bereich der Randschicht mit $n \gg n_H$, so wird die negative Raumladung nur von den Leitungselektronen bestimmt*. Ihr steht die positive Flächenladung der ionisierten Oberflächendonatoren gegenüber. In Fig. 1, oben, ist ein Schema des betrachteten Modelles gegeben.

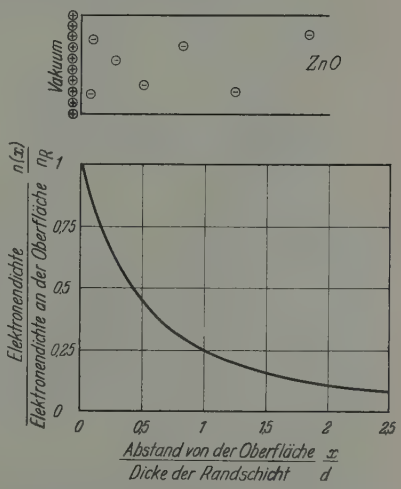


Fig. 1. Verlauf der Elektronenkonzentration in der Anreicherungsrandschicht nach (3). Darüber schematische Darstellung der Verteilung von Flächen- und Raumladung bei dem der Rechnung zugrunde gelegten Modell

Bei BOLTZMANN-Gleichgewicht gilt für die Potentialdifferenz zwi-

* Berücksichtigt man bei der Raumladung eine im Kristall homogen verteilte Donatorenkonzentration, so wird die Differentialgleichung für den Fall geringer Dissoziation der Volumdonatoren ebenfalls lösbar. Dieser Fall scheint z. B. beim ZnO vorzuliegen[4]. Mit der Raumladungsdichte

$$\varrho(x) = e\,[n(x) - n_H^2/n(x)]$$

ergibt sich

$$n(x)/n_H = \operatorname{Coth}^2[(x/x_0) + C],$$

wobei

$$x_0 = \left(\frac{2kT\varepsilon\varepsilon_0}{n_H \cdot e^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

C wird durch die Randbedingung $\int_0^\infty \varrho\, dx = e\nu$ bestimmt, d. h. die Coth^2-Kurve wird an passender Stelle durch $x = 0$ abgeschnitten. Der dann besser beschriebene, im Kristallinneren abklingende Teil der Randschicht mit $n \approx n_H$ trägt aber nicht wesentlich zum Leitwert bei. In dem hier interessierenden Falle verläuft die Strombahn nicht senkrecht zur Randschicht, sondern parallel zu ihr[4]. Daraus erklärt sich, daß nicht die Teile der Randschicht mit geringer Leitfähigkeit, sondern die mit hoher Leitfähigkeit den Leitwert des Kristalles bestimmen. Geht man erst in der Lösung der Differentialgleichung zur Näherung für $n \gg n_H$ über, so ergibt sich wieder (3). Für den ZnO-Kristall Kristall Nr. 49[4] z. B. beträgt n_H bei 104° K etwa 10^{12} cm^{-3} (mit dieser Temperatur ist bei Fig. 2 gerechnet).

[4] HEILAND, G.: Z. Physik **148**, 15 (1957).

schen dem Ort x und der Kristalloberfläche:

$$V(x) - V(0) = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{n(x)}{n(0)}\right). \tag{1}$$

Zusammen mit der POISSONschen Gleichung ergibt sich dann die Differentialgleichung der Anreicherungsrandschicht:

$$\frac{d^2 n}{dx^2} \cdot n - \left(\frac{dn}{dx}\right)^2 = \frac{e^2}{kT\varepsilon\varepsilon_0} \cdot n^3. \tag{2}$$

Mit den Randbedingungen, daß die Feldstärke 1. im Unendlichen mit n verschwindet und 2. an der Oberfläche durch die Flächendichte ν der Ladung gegeben ist, folgt die Lösung:

$$n = \frac{n_R}{[(x/d) + 1]^2}. \tag{3}$$

Hierbei bedeutet

$$d = \frac{2kT\varepsilon\varepsilon_0}{e^2} \cdot \frac{1}{\nu} \tag{4}$$

die Dicke der Randschicht und

$$n_R = n(0) = \nu/d \tag{5}$$

die Elektronendichte an der Oberfläche ($x = 0$). In einer Oberflächenschicht der Dicke d befindet sich die Hälfte aller Elektronen der Randschicht. Fig. 1 zeigt den Verlauf der Elektronendichte nach (3). Fig. 2 bringt mit den durchgezogenen Kurven nochmals die Verteilung der Elektronen nach (3), (4) und (5) in doppelt-logarithmischer Auftragung. Hierbei ist gut zu sehen, wie sich die Anreicherungsschicht mit steigender Flächendichte entsprechend Gl. (4) zusammenzieht*. Die Temperatur von 104° K ist willkürlich gewählt. Wird sie auf 300° K gesteigert, so sinkt bei gleicher Flächendichte die Randkonzentration n_R auf etwa $^1/_3$ und die Schichtdicke steigt auf das Dreifache.

III. FERMI-Statistik

Fig. 2 zeigt, daß die Elektronendichte in der Nähe der Oberfläche sehr große Werte annehmen kann. Mit einer effektiven Elektronenmasse m_n von einem Fünftel der Masse m_0 freier Elektronen ergibt sich für 104° K eine Entartungskonzentration $n_e = 4{,}6 \cdot 10^{17}\ \mathrm{cm}^{-3}$. Sie ist in Fig. 2 eingetragen. Die Elektronendichten in der Randschicht können um Größenordnungen über diesen Wert steigen. Daher muß hier die BOLTZMANN-Statistik durch die FERMI-Statistik ersetzt werden. An die Stelle der Näherungsformel (1) für Nichtentartung ($n \ll n_e$) tritt die Näherungs-

* Eine Verarmungsrandschicht dehnt sich mit wachsender Flächendichte aus: $d = \nu/N_D$, wobei N_D = Konzentration der ionisierten Donatoren in der Verarmungsrandschicht.

formel für starke Entartung ($n \gg n_e$)[5]:

$$\left.\begin{aligned} &E_F - E_C(x) \\ &= \frac{h^2}{2m_n} \cdot \left(\frac{3}{8\pi} \cdot n(x)\right)^{\frac{2}{3}}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Hierbei bedeuten h das PLANCKsche Wirkungsquantum und $E_F - E_C$ den Abstand des FERMI-Niveaus vom unteren Rand des Leitungsbandes im Energieschema (Fig. 3). Mit der POISSONschen Gleichung ergibt sich dann die Differentialgleichung der stark entarteten Anreicherungsschicht:

$$\left.\begin{aligned} &3\frac{d^2n}{dx^2} \cdot n - \left(\frac{dn}{dx}\right)^2 \\ &= 90 \cdot K \cdot n^{\frac{7}{3}}, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wobei

$$K = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{e^2 m_n}{10\varepsilon\varepsilon_0 h^2}. \quad (8)$$

Die Lösung lautet:

$$n = \frac{n_R}{[(x/l) + 1]^6}, \quad (9)$$

mit der Randdichte

$$n_R = ((5\nu)^6 \cdot K^3)^{\frac{1}{5}} \quad (10)$$

und der Schichtdicke

$$l = (5\nu \cdot K^3)^{-\frac{1}{5}}. \quad (11)$$

In einer Oberflächenschicht der Dicke l befinden sich 31/32 aller Elektronen der Randschicht. Die Elektronendichte beträgt für $x = l$ nur noch 1/64 der Randdichte n_R.

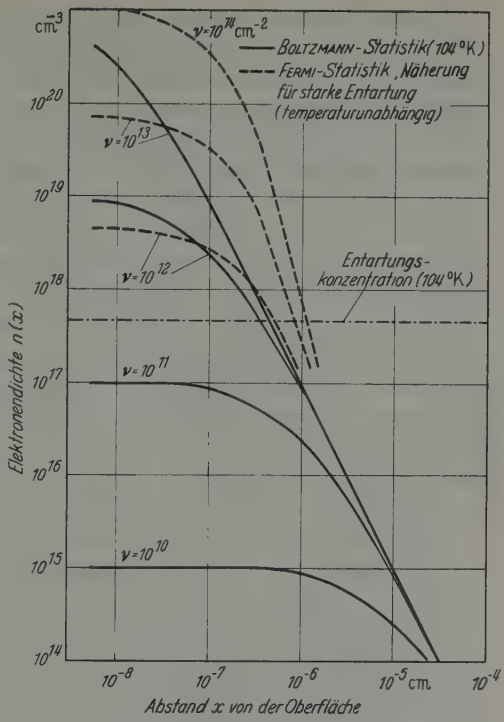


Fig. 2. Berechneter Verlauf der Elektronenkonzentration in der Anreicherungsrandschicht. Ausgezogene Kurven: BOLTZMANN-Statistik nach (3), (4) und (5). Gestrichelte Kurven: FERMI-Statistik, Näherung für starke Entartung, nach (9), (10) und (11). ν = Dichte der ionisierten Oberflächendonatoren. Dielektrische Konstante $\varepsilon = 10$. Effektive Masse $m_n = 0{,}2\,m_0$

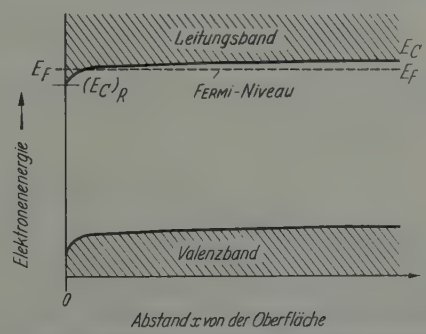


Fig. 3. Energieschema eines Kristalles mit Anreicherungsrandschicht. n-Typ mit Oberflächendonatoren

[5] SHOCKLEY, W.: Electrons and Holes in Semiconductors. New York: Van Nostrand Comp. 1950.

In Fig. 2 stellen die gestrichelten Kurven den Verlauf der Elektronenkonzentration nach (8) bis (11) für verschiedene Flächendichten der ionisierten Donatoren dar. Man sieht, daß durch Berücksichtigung der Entartung die Randkonzentrationen herabgesetzt werden. Die Randschicht zieht sich mit steigender Flächendichte nicht mehr so stark zusammen. Das wird bereits aus (6) verständlich: Das Potential steigt mit der Elektronendichte viel stärker an als bei Verwendung der BOLTZMANN-Statistik, es treten größere Potentialdifferenzen zwischen der Kristalloberfläche und dem Kristallinneren auf.

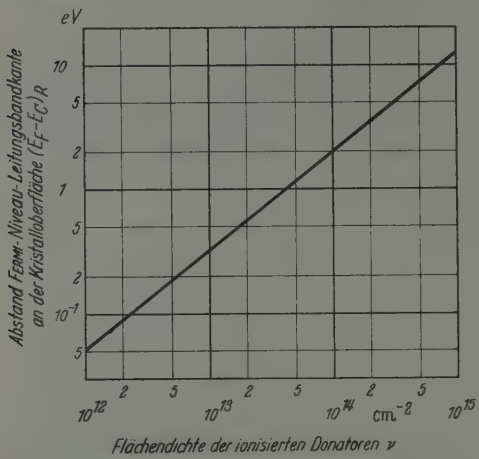


Fig. 4. Abstand des FERMI-Niveaus E_F von der unteren Kante des Leitungsbandes $(E_C)_R$ an der Oberfläche als Funktion der Flächendichte ν der ionisierten Donatoren bzw. der Leitungselektronen. $\varepsilon = 10$, $m_n = 0{,}2\, m_0$. Vgl. das Energieschema in Fig. 3

Für den Abstand zwischen dem FERMI-Niveau und der Kante des Leitungsbandes an der Oberfläche, $(E_C)_R$, folgt aus (6) und (10):

$$\left.\begin{aligned}&(E_F - E_C)_R \\ &= \frac{h^2}{2m_n} \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot K^{\frac{2}{3}} \cdot (5\nu)^{\frac{4}{3}}.\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

In Fig. 4 ist dargestellt, wie an der Oberfläche nach (12) die Kante des Leitungsbandes mit steigender Flächendichte immer weiter unter das FERMI-Niveau sinkt. Die Potentialdifferenz V_D zwischen der Kristalloberfläche und dem Inneren ergibt sich aus:

$$eV_D = (E_F - E_C)_R + (E_C - E_F)_H = (E_C)_H - (E_C)_R. \quad (13)$$

Hierbei bezeichnet der Index H Größen im Kristallinneren, außerhalb der Randschicht.

IV. Zinkoxyd als Beispiel

In der vorhergehenden Arbeit wird über Oberflächenleitung an ZnO-Kristallen berichtet[6]. Aus dem gemessenen Leitwert folgt, daß die Flächendichte der Leitungselektronen bzw. der ionisierten Donatoren größer als $6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ ist. Hierfür ist aus Fig. 2 zu entnehmen, daß das Elektronengas in der Anreicherungsschicht stark entartet sein muß. Bei der Berechnung der Fig. 2 und 4 wurden für die dielektrische Konstante und die effektive Elektronenmasse Werte genommen, die für ZnO passend

[6] HEILAND, G.: Z. Physik **148**, 15 (1957).

erscheinen. Eine Variation dieser Größen innerhalb plausibler Grenzen bringt keine wesentliche Änderung der Kurven.

Im Kristallinneren liegt das FERMI-Niveau bei den Kristallen ohne Indiumzusatz etwa 0,1 bis 0,2 eV unter dem Leitungsband. Damit ergibt sich nach Fig. 4 und Gl. (13) für eine Flächendichte $\nu > 6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ zwischen dem Kristallinneren und der Oberfläche eine Potentialdifferenz von mehr als 0,3 V, die bei $\nu = 10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$ auf etwa 2 V ansteigt und bei $\nu = 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$ 12 V überschreitet. Bereits vor der Ausbildung einer monoatomaren Schicht von Oberflächendonatoren kann also eine Sättigung dadurch eintreten, daß mit zunehmender Flächendichte das Niveau der Oberflächendonatoren bis auf das FERMI-Niveau abgesunken ist.

Für die Dicke der Anreicherungsschicht lassen sich enge Grenzen angeben: Nach den Leitwertmessungen ist die Flächendichte $\nu > 6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$ Als obere Schranke ist die monoatomare Schicht plausibel, auch aus Rücksicht auf die mit der Flächendichte ansteigende Potentialdifferenz zwischen Kristalloberfläche und -innerem: $\nu < 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Mit diesen Schranken für ν ergibt sich aus (11): $8 \cdot 10^{-7} > l > 4 \cdot 10^{-7}$ cm.

V. Schluß

Sind an der Oberfläche sowohl Donatoren als auch Akzeptoren vorhanden, so bedeutet ν die sich ergebende effektive Dichte der Oberflächenladung (Zahl der Elementarladungen pro cm²), die aus Neutralitätsgründen gleich der Flächendichte der gesamten Raumladungsschicht sein muß. Die Gleichungen gelten sinngemäß auch für Inversionsschichten, soweit die Raumladung praktisch nur durch die beweglichen Ladungsträger eines Vorzeichens bestimmt wird.

Herrn Professor W. SCHOTTKY möchte ich für anregende Diskussionen meinen Dank aussprechen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 34—37 (1957)

Aus dem Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
der Universität Tübingen

Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials

Von

G. Möllenstedt und M. Keller

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 12. Dezember 1956)

Das elektronenoptische Biprisma wird als Elektronen-Interferometer zur Bestimmung des inneren Potentials von Kohlenstoff benutzt. Die Strahlspannung wurde gegenüber früher von 25 auf 55 kV erhöht. Nach Aufspaltung des Elektronenstrahls in zwei kohärente Teilstrahlen wird in den einen Strahl eine Folie von 40 Å und in den anderen eine Folie von 160 Å eingebracht. Aus der beobachteten Streifenverschiebung ergibt sich für Kohlenstoff ein inneres Potential von $\Phi = 24$ V.

In den Arbeiten[1, 2, 3] wurde gezeigt, daß es möglich ist, mittels eines elektronenoptischen Biprismas einen Elektronenwellenzug in zwei kohärente Teilwellen aufzuspalten und diese unter sehr kleinem Winkel zur Überlagerung zu bringen. Die Umlenkung geschieht in dem mit $1/r$ abfallenden elektrischen Feld des positiv aufgeladenen Biprisma-Fadens. Er ist ein wenige μ starker metallisierter Quarzfaden. So entsteht ein intensives, auf dem Leuchtschirm gut beobachtbares, äquidistantes Interferenzstreifensystem von großer Deutlichkeit.

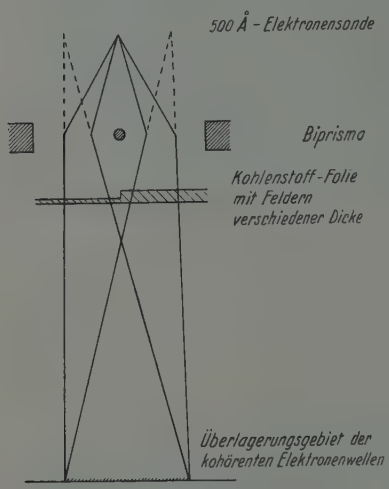


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung des inneren Potentials mittels Biprisma-Interferenzen

Wir haben die Biprisma-Anordnung als Interferometer * benutzt und damit die Phasenverschiebung eines Elektronenwellenzuges infolge Durchtritts durch dünne Kohlenstoff-Folien beobachtet.

---

* Zur Theorie des Elektroneninterferometers siehe D. Gabor[4].

[1] Möllenstedt, G., u. H. Düker: Naturwiss. **42**, 41 (1955).

[2] Düker, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 256 (1955).

[3] Möllenstedt, G., u. H. Düker: Z. Physik **145**, 377 (1956).

[4] Gabor, D.: Rev. Mod. Phys. **28**, No. 3, 260—276 (1956).

In Fig. 1 ist die Versuchsanordnung wiedergegeben. Von der etwa 500 Å breiten Sonde monokinetischer Elektronen ausgehend, passieren zwei kohärente Elektronenwellenzüge links und rechts den Biprismafaden. Dicht unterhalb des Biprismas, dort wo die beiden Teilwellen noch getrennt sind, wird in den linken Strahl eine Kohlenstoff-Folie der einheitlichen Dicke D_1 eingebracht und in den rechten Strahl eine Folie, die außer Feldern der Dicke D_1 noch Felder der größeren Dicke D_2 besitzt. Die in Fig. 2a senkrecht verlaufende Grenze zwischen den

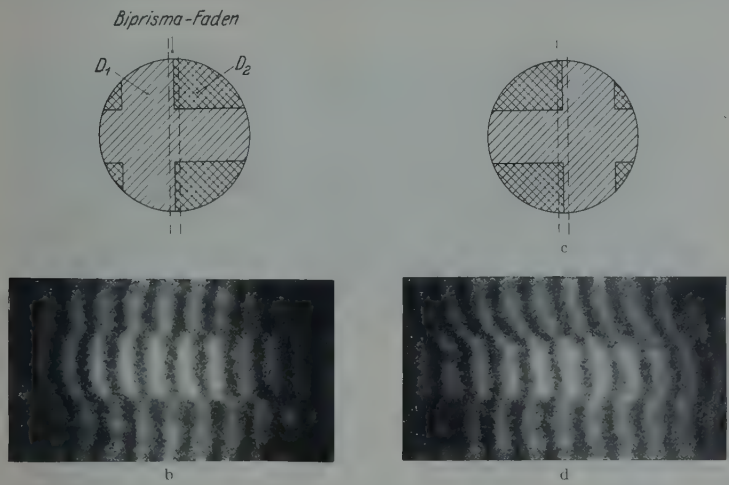


Fig. 2a—d. a Kohlenstoff-Folie mit Feldern verschiedener Dicke im Biprisma-Strahlengang. $D_1 = 40$ Å, $D_2 = 160$ Å. Die Kante ist parallel zum Biprisma-Faden eingerichtet. b Interferenzbild, das zu a gehört. Die Streifen springen nach rechts im oberen und unteren Gebiet. c Wie a jedoch befinden sich hier die dicken Felder links vom Faden. d Interferenzbild, das zu c gehört. Die Streifen springen nach links im oberen und unteren Gebiet

dickeren Feldern (D_2) und der Trägerfolie (D_1) wird so justiert, daß sie im Schattengebiet des gestrichelt gezeichneten Biprisma-Fadens liegt. Im horizontal verlaufenden Mittelstreifen von einheitlicher Dicke D_1 durchlaufen die beiden Teilstrahlen in der Folie den gleichen Weg. Sie erhalten keinen zusätzlichen Gangunterschied. Der Ort der Interferenzstreifen ist der gleiche wie ohne Objekt. Oben und unten in Fig. 2a dagegen tritt der linke Teilstrahl durch die Dicke D_1, der rechte durch die Dicke D_2. Es entsteht ein zusätzlicher Gangunterschied. Die Streifenversetzung muß sich also an der senkrecht zum Faden verlaufenden Grenze von D_1 gegen D_2 bemerkbar machen. Damit diese Grenze auf dem Leuchtschirm scharf erscheint, wird sie mit einer Zylinderlinse abgebildet, ohne daß die Phasenverschiebung dadurch beeinflußt wird.

Die Kohle-Folien wurden auf folgende Weise hergestellt: Eine etwa 40 Å dicke Kohle-Folie wird nach dem Verfahren von BRADLEY[5] auf Glas

[5] BRADLEY, B. E.: Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65 (1954).

aufgedampft. Darüber wird möglichst dicht anliegend ein feines Kupfernetz mit der Gitterkonstanten von 50 μ und der Stegbreite von 10 μ gelegt und dann die Grundfolie durch die Netzmaschen hindurch von neuem mit Kohle bedampft. Dieses Objekt wird nach dem Ablösen mit verdünnter Flußsäure auf einem Blendenträger mit einer Bohrung von 0,4 mm im Durchmesser freitragend aufgetragen. So entstehen Folien mit feinen, scharf abgegrenzten Feldern, an denen der Sprung der Interferenzstreifen beobachtet werden kann. Die Fig. 2a und 2c zeigen Ausschnitte aus einem solchen Objekt. Die Dicke der Folien ermittelten wir aus der Licht-Absorption nach einer mit der Tolansky-Methode bestimmten Meßkurve von A. W. Agar*, welche die Durchlässigkeit als Funktion von D angibt.

Das Verhalten der Interferenzstreifen nach Einbringen der Folie in den Strahlengang wird in Fig. 2b und 2d gezeigt. Zunächst wird die Folie in der in Fig. 2a gezeichneten Weise in den Strahlengang gebracht. Dabei wird unter elektronenoptischer Kontrolle die Grenze zwischen der dünnen und der dicken Folie exakt parallel zum Biprisma-Faden eingestellt und durch Verschieben in den Schattenbereich des Biprisma-Fadens gebracht, wie es in Fig. 2a angedeutet ist. Fig. 2b ist das zu Fig. 2a gehörige Interferenzbild, das den Phasensprung der Elektronenwellen zeigt. Im oberen und unteren Gebiet ist eine Streifenverschiebung nach rechts zu sehen. Die Phase des rechten Strahls wurde dort also gegenüber der des linken Strahls verzögert. Wird dagegen die Folie so in den Strahlengang gebracht wie es in Fig. 2c angegeben ist, dann entsteht das in Fig. 2d wiedergegebene Interferenzbild. Die Streifen verschieben sich jetzt nach links. Aus dieser Beobachtung folgt, daß das innere Potential von Kohlenstoff positiv ist. Denn das Experiment ergab eine Verzögerung der Phase in der Folie und nach der Beziehung $uv = c^2$ (u = Phasengeschwindigkeit der Materiewelle, v = Teilchengeschwindigkeit, c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) folgt, daß die Elektronen in der Folie eine größere Geschwindigkeit als im Vakuum haben. Damit ergibt sich das innere Potential Φ als positiv.

Aus folgenden Daten gewannen wir das innere Potential Φ: $D_1 = 40$ Å, $D_2 = 160$ Å. Die für die Phasenschiebung wirksame Dicke beträgt $D = D_2 - D_1 = 120$ Å. Beschleunigungsspannung $U = 54{,}4$ kV. Bezeichnet man mit λ_v die Elektronenwellenlänge im Vakuum ($\lambda_v = 0{,}0526$ Å), mit λ_m diejenige im Medium, so wird die Phasenänderung infolge Durchtritts durch die Folie $\Delta\varphi = 2\pi\left(\frac{D}{\lambda_m} - \frac{D}{\lambda_v}\right) \approx -2\pi D \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$. Die Wellenlängenänderung durch das innere Potential erhält man durch

* Für die freundliche Überlassung der Meßkurve danken wir Herrn Dr. Agar, Associated Electrical Industries Ltd., Research Laboratory, Aldermaston.

Differentiation der Funktion $\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}}$ (λ in Å, U in Volt gemessen). Es ist $\Delta\lambda = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{150}{U^3}}\,\Delta U$. Damit wird $\Delta\varphi = 2\pi D \frac{\lambda}{300}\,\Delta U$, wobei $\Delta U = \Phi$ ist. Unter Verwendung des experimentell gefundenen $\Delta\varphi = \pi \pm 15\,\%$ (entsprechend der Streifenverschiebung von $\frac{1}{2}$) ergibt sich $\Phi = \frac{150}{\lambda D} = (24 \pm 5)$ Volt.

Dieser Wert erscheint hoch, wenn man ihn mit den aus Elektronenbeugungsaufnahmen gefundenen Werten für Graphit von etwa 12 V

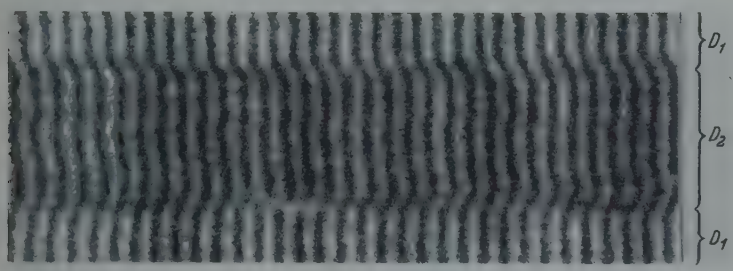


Fig. 3. Streifenverschiebungen, aus denen das innere Potential von Kohlenstoff bestimmt wurde

und für Diamant von 21 V vergleicht[6]. Da die Biprisma-Interferenzen von erstaunlicher Empfindlichkeit gegen örtliche Inhomogenitäten der Trägerfolie sind, wird erst eine Verfeinerung in der Technik der Herstellung der Folien eine Erhöhung der Meßgenauigkeit bringen können. Eine ausführliche Mitteilung über weitere Beobachtungen und Messungen an anderen Stoffen wird später erscheinen.

Die Fig. 3 demonstriert die Streifenverschiebung an der unteren und oberen Grenze der Kohlenstoff-Folie zwischen D_1 und D_2. Dieser Aufnahme ist die Streifenverschiebung von $\lambda/2$ zu entnehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Elektronenoptischen Arbeitsgemeinschaft danken wir für freundliche Unterstützung.

[6] Thompson, G. P., u. W. Cochrane: Theory and Practice of Electron Diffraction. Tabelle S. 160.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 38—52 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

Die Bestimmung der optischen Konstanten von Neodym im sichtbaren Spektralgebiet und im nahen Ultrarot

Von

EBERHARD KERN

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Dezember 1956)

Es wurden die optischen Konstanten von Neodym in dem Spektralgebiet von $\lambda = 8800$ Å bis $\lambda = 3950$ Å gemessen und auf Grund der Elektronentheorie der Metalle diskutiert. Die Bestimmung von Reflexion und Absorption erfolgte an aufgedampften Schichten durch Messung der Intensitäten des reflektierten und durchgelassenen Lichtes.

Die Absorption des Metalls besteht in dem untersuchten Spektralgebiet aus der Überlagerung von drei Absorptionsbändern. Das mittlere Band hat eine Breite von $\Delta E = 1$ eV und eine mittlere Oszillatorenstärke von $f = 0{,}025$. Die Zuordnung zu den theoretischen Quantenzuständen der Energiebänder des Metalls ist ohne Willkür nicht möglich.

Aus der Dispersion läßt sich die Zahl der freien Elektronen pro Nd-Atom abschätzen zu 0,1. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit einer Abschätzung aus der elektrischen Leitfähigkeit. Er ist die Summe aus den Beiträgen der beiden sich überlagernden Leitfähigkeitsbänder, des $6s$-Bandes (Löcherleitung) und des $5d$-Bandes (Elektronenleitung).

Es ist kein Einfluß der $4f$-Elektronen auf die optischen Eigenschaften des Metalls festzustellen. Mit diesem experimentellen Befund ist trotzdem die Annahme verträglich, daß das optische Verhalten der $4f$-Elektronen des Metallgitters ähnlich ist dem der $4f$-Elektronen der Nd^{+++}-Ionen in Ionenkristallen, da bei der geringen Oszillatorenstärke der Unterschied in der Absorption kleiner als die Meßgenauigkeit ist.

Einleitung

Über die metalloptischen Eigenschaften der Seltenen Erden liegt so gut wie kein Material vor, obwohl sie als Übergangselemente besonderes Interesse beanspruchen. Es wäre z. B. denkbar, daß sich die Absorptionslinien der dreiwertigen Ionen, welche auch als Bausteine des Metallgitters anzusehen sind, auch noch im Metallabsorptionsspektrum bemerkbar machen. Am ehesten bietet Neodym Aussicht dafür, da die Absorptionslinien seiner Ionen besonders intensiv sind. Es wurde deshalb mit diesem Metall begonnen. Überdies sollte die Frage geklärt werden, ob man aus den optischen Messungen Aussagen über die Bänderstruktur des Metalls machen kann, um damit die bisher über die

Metalle der Seltenen Erden vorliegenden elektrischen, magnetischen und kalorischen Messungen und ihre Deutung zu ergänzen.

I. Experimentelle Einzelheiten

1. Die Reflexions- und Absorptionsmessungen

Die Neodymschichten wurden durch Aufdampfen auf eine Glasplatte im Hochvakuum hergestellt und anschließend im gleichen Hochvakuumgefäß ausgemessen. Das Metall wurde von der Firma A. D. Mackay, New York, bezogen, nachdem eigene Versuche, das Metall aus dem Oxyd herzustellen, zwar kleine Metallkugeln ergaben, aber bezüglich Reinheit wenig befriedigten. Eine spektralanalytische Untersuchung des verwendeten Neodyms auf Reinheit ergab: Mg 0,05 %, Fe 0,01 %, Al 0,001 %, Ni 0,0001 %. Spektrallinien von anderen Seltenen Erden traten nicht auf.

Die optische Anordnung und die Meßmethode war im wesentlichen dieselbe wie bei Joos und Klopfer [*1*]. Aus den bei senkrechtem Einfall gemessenen Intensitäten des reflektierten und durchgelassenen Lichtes erhält man den Reflexionskoeffizienten R und den Absorptionskoeffizienten $\varkappa$. Der Brechungsindex n hängt mit den Meßgrößen R und $\varkappa$ zusammen gemäß der Beziehung

$$R = \frac{(n-1)^2 + \varkappa^2}{(n+1)^2 + \varkappa^2}. \tag{1}$$

Die Reflexions- und Durchlässigkeitsspektren wurden mit einem Prismenspektralapparat photographisch aufgenommen und ausphotometriert. Während man aus der Intensitätsmessung den Reflexionskoeffizienten direkt bekommt, benötigt man zur Ermittlung von $\varkappa$ außerdem noch den Wert der Schichtdicke, bzw. der Schichtdickendifferenz der beiden bei einer Absorptionsbestimmung jeweils miteinander zu vergleichenden Schichten. Sie wurde jedoch nicht für jede Wellenlänge zusätzlich bestimmt, sondern es wurde eine Absolutbestimmung von $\varkappa$ bei einer festen Wellenlänge durchgeführt (Abschnitt 2) und an diesen bekannten Wert von $\varkappa$ die Absorptionsmessungen angeschlossen.

Die bei den Untersuchungen verwendeten Schichten hatten eine Mindestdicke von 1000 Å, was sich aus ihrer Lichtdurchlässigkeit für Glühlicht abschätzen läßt. Bei dieser Dicke kann man einerseits die Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht vernachlässigen (Fleischmann und Schopper [*2*], [*3*]), und andererseits sind die optischen Konstanten, im Gegensatz zu erheblich dünneren Schichten, unabhängig von der Schichtdicke (Schopper [*4*]). Beim Aufdampfen wurden die besonderen Bedingungen eingehalten, die man beachten muß, um Schichten mit denselben optischen Eigenschaften wie die des massiven Metalls zu erhalten (vgl. hierzu und als Ergänzung zu den Literaturhinweisen dieses Abschnittes I/1 die zusammenfassende Darstellung bei Mayer [*5*]).

2. Absolutbestimmung des Absorptionskoeffizienten bei $\lambda = 5780$ Å

a) Allgemeines zur Methode. Die Absolutbestimmung des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ von Neodym erfolgte, ähnlich wie die oben besprochenen Relativmessungen der Absorption, auf Grund einer Absorptionsmessung an aufgedampften Schichten mit monochromatischem Licht (Abschnitt b) und einer Schichtdickenbestimmung (Abschnitt c).

Die Metallschicht ist auf eine Glasplatte aufgedampft. Es sei I_0 die Intensität des auf die Schicht senkrecht auffallenden Parallellichtbündels. Ein Teil (Bruchteil R, R = Reflexionskoeffizient von Nd) wird an der Oberfläche reflektiert. Innerhalb der Metallschicht von der Dicke d entsteht ein Intensitätsverlust durch Absorption. An der Grenzfläche Metallschicht—Glas scheidet ein weiterer Teil (Bruchteil r) durch Reflexion aus dem durchtretenden Lichtbündel aus. Nach Durchlaufen von Metallschicht plus Glasplatte hat es die Intensität

$$I = (1 - r)(1 - R) I_0 e^{-\frac{4\pi\varkappa}{\lambda} d} \tag{2}$$

(λ = Vakuumwellenlänge), oder nach $\varkappa$ aufgelöst und mit dekadischem Logarithmus geschrieben:

$$\varkappa = \frac{1}{0{,}4343} \cdot \frac{\lambda}{4\pi d} \left\{ \log(1 - r) + \log\left((1 - R)\frac{I_0}{I}\right) \right\}. \tag{3}$$

Dabei sind die Reflexion an der Grenzfläche Glas—Vakuum sowie die Mehrfachreflexionen vernachlässigt.

Das in Abschnitt c beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke d läuft darauf hinaus, die Neodymmenge des Metallspiegels quantitativ zu bestimmen. Diese Bestimmung ist schwierig, weil die Metallmenge sehr gering ist. Man muß daher anstreben, dafür möglichst noch dickere Schichten als für die Relativmessung von $\varkappa$ (Abschnitt I/1) zu verwenden. (Die Größe der Spiegelfläche, etwa 1,7 cm², ist durch die Abmessungen der Vakuumapparatur begrenzt.) Wegen der Beziehung (3) bedeutet das, daß man in der Lage sein muß, große Intensitätsunterschiede zwischen I_0 und I zu messen. Dies wurde erreicht durch Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) zur Intensitätsmessung.

b) Optische Messung. Zur Messung des Quotienten $I/I_0 = D$ (Durchlässigkeit) wurde dieselbe optische Anordnung benutzt wie bei den Relativmessungen der Absorption. Als Lichtquelle diente eine Hg-Lampe, aus deren Linienspektrum das gelbe Hg-Dublett (mittlere Wellenlänge $\lambda = 5780$ Å) herausgefiltert wurde. Mit einem SEV wurden die Intensitäten gemessen, und zwar, bei konstant gehaltener Lichtquelle, einmal mit Schicht und Träger, dann ohne Schicht und Träger. Der Quotient beider Meßwerte liefert die Durchlässigkeit $D = I/I_0$. Da $I_0 \gg I$ ist, kann

man beide Messungen nicht in ein und demselben Meßbereich des SEV ausführen. Um die dadurch bedingte Ungenauigkeit zu umgehen, wurde die Durchlässigkeit D der Neodymschichten nicht direkt gemessen, sondern durch Vergleichsmessungen mit den D-Werten bekannter Filter bestimmt. Es standen zur Verfügung neun Graufilter von verschiedener Durchlässigkeit. Ihre D-Werte für $\lambda = 5780$ Å wurden mit der optischen Meßanordnung zunächst einzeln bestimmt. Dann wurde mit Hilfe von Filterkombinationen die auf den SEV auffallende Intensität soweit herabgesetzt, daß sie im Bereich seiner maximalen Empfindlichkeit noch mit 10% Genauigkeit meßbar war. Dieser Meßbereich wurde so in D-Werten geeicht. Er reichte etwa von $D = 10^{-7}$ bis $D = 10^{-8}$. Nun wurden Neodymschichten in solcher Dicke aufgedampft, daß ihre Durchlässigkeit in diesen Bereich fiel. Indem die Schichten an Stelle der Filter in den Strahlengang gebracht wurden, konnten ihre D-Werte direkt in dem geeichten Meßbereich abgelesen werden. Der für die I/I_0-Werte resultierende Fehler wirkt sich auf den Wert von $\varkappa$, wegen der logarithmischen Abhängigkeit [Gl. (3)] nur mit etwa 1% aus.

c) Schichtdickenbestimmung. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde das aufgedampfte Metall in einer bekannten, kleinen Menge HCl gelöst und die $NdCl_3$-Konzentration der Lösung kolorimetrisch bestimmt. Eine markante Nd^{+++}-Ionen-Absorptionsbande fällt zufällig auf das gelbe Hg-Dublett bei 5770/91 Å. Durch Messung der Extinktion der $NdCl_3$-Lösung für diese beiden Linien gelang es, die Nd-Konzentration (in der Größenordnung 10^{-3} g cm^{-3}) mit 11% Genauigkeit zu bestimmen.

Die Konzentrationsbestimmung wurde mit einem visuellen Pulfrich-Photometer durchgeführt. Von den beiden von der Lichtquelle (Hg-Lampe mit Filter zur Aussonderung des gelben Hg-Dubletts) kommenden Parallelbündel durchsetzt das eine die Meßküvette mit der $NdCl_3$-Lösung (deren Konzentration bestimmt werden soll bzw. die die Vergleichslösungen für die Eichung enthält), das andere eine Bezugsküvette (mit 1 n—HCl-Lösung). Durch Veränderung der zur Meßküvette gehörenden Meßblende wird auf gleiche Intensität der beiden ins Photometer eintretenden Lichtbündel eingestellt. Die Herstellung der Vergleichslösungen zur Eichung des Photometers geschah durch Auflösen einer abgewogenen Metallmenge in 1 n—HCl und stufenweises Verdünnen bis zu der in Frage kommenden Konzentration.

Um überhaupt durch Auflösen der sehr geringen Neodymmenge einer aufgedampften Schicht (etwa $5 \cdot 10^{-4}$ g) eine hinreichende Extinktion zu bekommen, mußten Mikroküvetten angefertigt werden, deren günstigste Form durch Vorversuche ermittelt wurde. Sie bestand aus einer Scheibe von 15 mm Durchmesser, die aus einer praktisch undurchsichtigen (gefärbten) und beiderseits geschliffenen Glasplatte von 5 mm Dicke

(= Schichtdicke der Lösung) hergestellt war. Eine Bohrung (Durchmesser 5 mm) diente zur Aufnahme der Lösung. Dieser zylinderförmige Hohlraum von etwa 0,1 cm^3 Volumen, welches zugleich das zur Füllung benötigte Flüssigkeitsvolumen darstellt, wurde auf beiden Seiten durch je eine geschliffene Glasplatte dicht abgeschlossen. Durch leichten Federdruck wurden sie angepreßt, so daß die geschliffenen Flächen aneinander hafteten.

Mit diesen Küvetten wurden einerseits die Eichmessungen durchgeführt und andererseits die Konzentrationsbestimmung der aus den aufgedampften Neodymschichten gewonnenen Lösungen. Aus der Konzentration erhält man die Masse M der Schicht, ferner ist die Schichtfläche F gemessen und die Dichte $\varrho = 6{,}956$ g cm^{-3} des Neodymmetalls bekannt. Daraus ergibt sich die Schichtdicke $d = M/\varrho F$. Sie lag in der Größe von 5000 Å.

d) Auswertung und Ergebnis. In der Gl. (3), die der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ zugrunde liegt, sind nach dem bisher Gesagten alle Größen außer r und R bekannt. R ist der Reflexionskoeffizient von Neodym. Sein Wert $R = 0{,}60$ für $\lambda = 5780$ Å wird aus den Reflexionsmessungen (Abschnitt I/1 und Fig. 1) entnommen. r ist der Bruchteil der an der Grenzfläche Schicht—Glas reflektierten Intensität, hierfür gilt

$$r = \frac{(n - n_t)^2 + \varkappa^2}{(n + n_t)^2 + \varkappa^2} \tag{4}$$

mit n = Brechungsindex von Neodym, n_t = Brechungsindex des Trägers ($n_t = 1{,}5$). n und $\varkappa$ sind zunächst nicht bekannt. Daher wird ein Näherungsverfahren zur Berechnung von $\varkappa$ nach Gl. (3) angewendet. Größenordnungsmäßig ist $r \approx R$. In erster Näherung kann man daher in dem Ausdruck (3) den ersten Summand $\log(1 - r) \approx -0{,}4$ gegen den zweiten Summand $\log[(1 - R) I_0/I)] \approx 6{,}6$ (aus dem Mittelwert der gemessenen I_0/I-Werte gebildet) vernachlässigen. Dann erhält man einen Näherungswert $\varkappa^{(1)}$, der größer ist als $\varkappa$:

$$\varkappa^{(1)} = \frac{1}{0{,}4343} \frac{\lambda}{4\pi d} \log\left((1 - R)\frac{I_0}{I}\right). \tag{5}$$

Aus diesen folgen die Näherungswerte $n^{(1)}$ nach Gl. (1) und $r^{(1)}$ nach Gl. (4). Man setzt $r^{(1)}$ in Gl. (3) ein und erhält damit die zweite Näherung für $\varkappa$:

$$\varkappa^{(2)} = \frac{1}{0{,}4343} \frac{\lambda}{4\pi d} \left\{\log(1 - r^{(1)}) + \log\left((1 - R)\frac{I_0}{I}\right)\right\}. \tag{6}$$

Aus $\varkappa^{(2)}$ erhält man $n^{(2)}$ und $r^{(2)}$ und damit schließlich $\varkappa^{(3)}$. Es zeigt sich, daß bereits vom dritten Näherungsschritt an der $\varkappa$-Wert innerhalb der Meßgenauigkeit sich nicht mehr ändert. Die nach dem beschriebenen Verfahren untersuchten Schichten ergaben als Absorptionskoeffizient

des Neodym für $\lambda = 5780$ Å den Wert $\varkappa = 1{,}39$ mit einer Genauigkeit von $\pm 8\%$. Der Fehler dieses $\varkappa$-Wertes, an den die Relativmessungen des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ in Abhängigkeit von der Frequenz ν angeschlossen wurden, bewirkt eine Parallelverschiebung der $\varkappa$-Kurve (Fig. 1) und wirkt sich auf die abgeleiteten Größen (Fig. 2 und 3) entsprechend aus. Da er jedoch den qualitativen Verlauf der Absorptions- und Dispersionskurve nicht beeinflußt und da deren Kurvenverlauf nur qualitativ diskutiert wird, braucht er im folgenden nicht berücksichtigt zu werden.

II. Meßergebnisse und ihre Diskussion

1. Allgemeines über die Eigenschaften von Neodymmetall

Das untersuchte Spektralgebiet umfaßt den Wellenlängenbereich von $\lambda = 8800$ Å bis $\lambda = 3950$ Å. In Fig. 1 und 2 sind der Reflexionskoeffizient R,

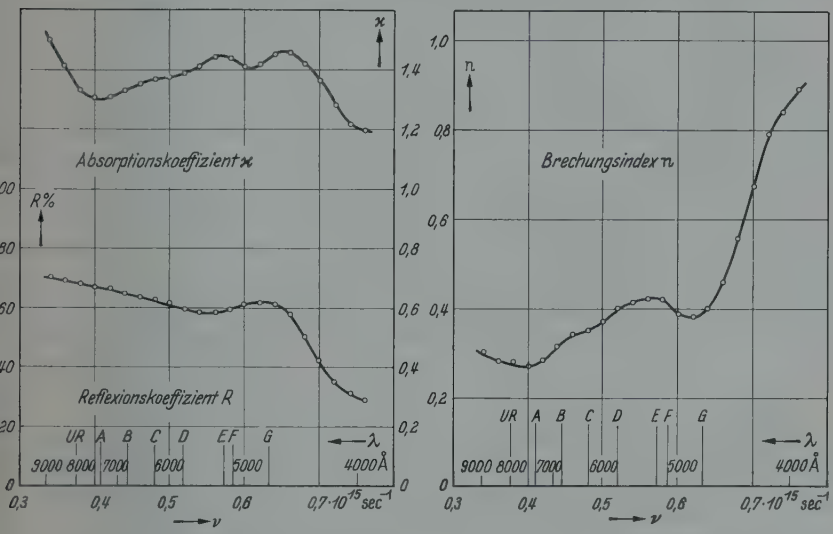


Fig. 1. Gang von Reflexions- und Absorptionskoeffizient von Nd

Fig. 2. Gang des Brechungsindex von Nd

der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ und der Brechungsindex n von Neodym in Abhängigkeit von der Frequenz ν aufgetragen. Für die Theorie sind zwei andere Größen maßgebend: die „Absorption" $n\varkappa$ (Fig. 3) und die „Dispersion" $1 - (n^2 - \varkappa^2)$ (Fig. 4). Die Absorptionsanteile $n\varkappa$ und die Dispersionsanteile $(n^2 - \varkappa^2)$, die von den einzelnen Elektronen des Mediums $(n, \varkappa)$ herrühren, setzen sich additiv zusammen, im Gegensatz zu den Größen $\varkappa$, n und R, die sich, von Grenzfällen abgesehen, nicht additiv verhalten.

Ein wichtiges Ergebnis sei vorweggenommen. Am Ort der Nd^{+++}-Ionenabsorptionslinien, die in den Fig. 1—4 eingetragen und mit UR,

A, ..., G bezeichnet sind (vgl. Abschnitt II/2), ist keine verstärkte Absorption vorhanden.

Bevor der Verlauf der Absorptions- und Dispersionskurve diskutiert wird, sollen die bisher vorliegenden Kenntnisse über den metallischen Zustand von Neodym, soweit sie für die folgende Diskussion wichtig sind, kurz zusammengestellt werden. Die elektrischen (JAMES u. a. [6], KEVANE u. a. [7]), magnetischen (KLEMM u. BOMMER [8], SPEDDING u. a. [9]) und kalorischen (PARKISON u. a. [10]) Messungen an Neodym und einigen anderen Seltenen Erden lassen sich qualitativ erklären durch folgende Annahmen über das Bändermodell:

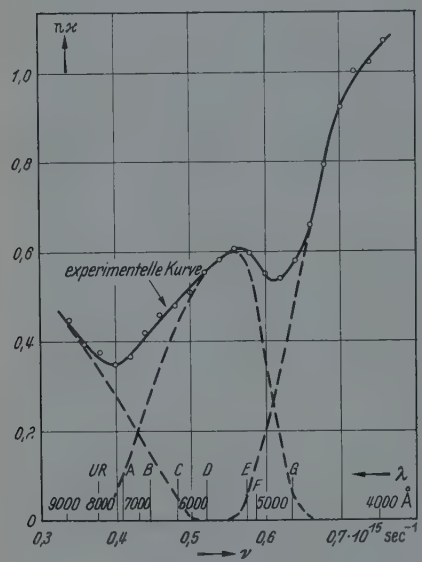


Fig. 3. Gang der Absorption von Nd

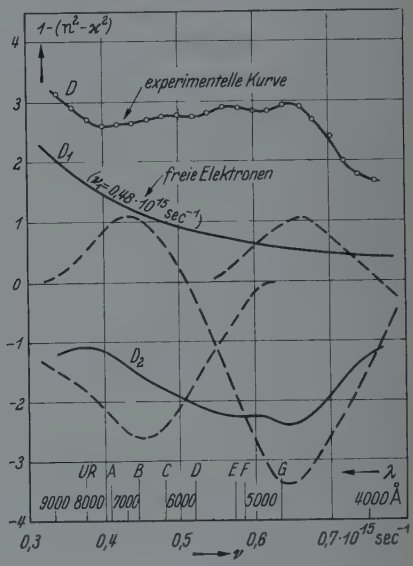


Fig. 4. Gang der Dispersion von Nd

Die äußeren Elektronen in metallischem Neodym haben die Konfiguration $4f^3\,5s^2\,5p^6\,5d\,6s^2$. Die $4f$-Schale, die nur mit drei Elektronen besetzt ist (vollbesetzt mit 14 Elektronen), ist von der Achterschale $5s^2\,5p^6$ nach außen hin abgeschirmt.

Die drei Außenelektronen $5d$ und $6s^2$ bilden das Elektronengas bzw. die beiden sich überlagernden Leitfähigkeitsbänder. Aus dem vollbesetzten $6s$-Band ist ein geringer Bruchteil n_L/N der Elektronen in das $5d$-Band übergetreten. Dabei ist n_L = Zahl der im $6s$-Band fehlenden Elektronen (= Zahl der Löcher) pro cm³ und N = Zahl der Nd-Atome pro cm³. Zum Beispiel kommen als plausible Werte für n_L/N in Frage: $n_L/N \approx 0{,}0001 \ldots 0{,}01$ Elektronen pro Atom. Wir haben also Löcherleitung in dem fast vollen $6s$-Band (maximale Besetzung $n/N = 2$ Elektronen pro Atom) und Elektronenleitung in dem fast leeren $5d$-Band (maximale Besetzung $n/N = 10$ Elektronen pro Atom). Bei Neodym ist der HALL-Effekt anomal, d.h. im wesentlichen durch Löcherleitung bedingt.

Über den Einfluß der $4f$-Elektronen auf die physikalischen Eigenschaften der Seltenen-Erden-Metalle lassen sich folgende Aussagen machen: Sie verhalten sich wegen der edelgasartigen Abschirmung sehr ähnlich wie die $4f$-Elektronen in den dreiwertigen positiven Ionen in chemischen Verbindungen. Zum Beispiel ist der

Paramagnetismus des Neodymmetalls praktisch gleich dem der Nd^{+++}-Ionen in Ionenkristallen, herrührend von den ungestörten $4f$-Elektronen. Nur in Ausnahmefällen macht sich eine Wechselwirkung der $4f$-Elektronen mit der Umgebung des Metallgitters bemerkbar. Sie deutet sich z.B. bei Neodym an in Anomalien der Temperaturabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit, HALL-Effekt und spezifischer Wärme, aber erst im Bereich unterhalb 80° K.

2. *Abschätzung über den Einfluß der $4f$-Elektronen*

Wir beginnen die Diskussion des Kurvenverlaufs der Absorption $n\varkappa$ (Fig. 3) und der Dispersion $1-(n^2-\varkappa^2)$ (Fig. 4) mit der Feststellung, daß keinerlei Einfluß der $4f$-Elektronen zu bemerken ist. Was für einen Einfluß hat man überhaupt zu erwarten? Nach den Ausführungen des vorigen Abschnitts darf man annehmen, daß sich die $4f$-Elektronen im Metallgitter bezüglich optischer Übergänge innerhalb der $4f$-Schale ganz ähnlich verhalten werden wie die der Nd^{+++}-Ionen im Ionenkristall.

Die Verhältnisse bei den Ionenkristallen der Seltenen Erden sind gut bekannt und auch zum Teil theoretisch gedeutet (zusammenfassend dargestellt bei HELLWEGE [*11*]). Elektronenübergänge innerhalb der abgeschirmten $4f$-Schale bewirken einzelne Absorptionslinien, hauptsächlich im sichtbaren Spektralbereich. Sie sind bei tiefen Temperaturen schmaler als bei Zimmertemperatur. Infolge der Störung durch das elektrische Feld des Kristallgitters erleiden die $4f$-Terme eine große STARK-Aufspaltung. Daher zerfällt jede Eektronensprunglinie in eine eng beieinander liegende Liniengruppe. Ihre Struktur variiert je nach dem betreffenden Kristallgitter, aber die Lage der Schwerpunkte der einzelnen Liniengruppen wird praktisch nur von der Art des Ions bestimmt. Das gilt auch dann, wenn sich das Ion, statt im Kristall, in wäßriger Lösung befindet. Außer der STARK-Aufspaltung kommen noch Überlagerungen von Gitterschwingungen hinzu. Sie äußern sich in zusätzlichen, meist diffusen und schwachen Linien, deren Abstände etwa dieselbe Größe wie bei der STARK-Aufspaltung haben.

Speziell beim Nd^{+++}-Ion haben wir folgende Verhältnisse (LANDOLT-BÖRNSTEIN [*12*], Bd. I/**4**, 897, und z.B. EWALD [*13*]): Innerhalb des untersuchten Spektralbereichs ($\lambda = 8800$ Å bis $\lambda = 3950$ Å) befinden sich acht Liniengruppen (es sind die stärksten von insgesamt elf Gruppen). Die Lage ihrer Schwerpunkte sind in den Fig. 1—4 eingetragen mit der Bezeichnung nach EWALD: UR, A, ... G. Die Gesamtaufspaltung einer Gruppe beträgt durchschnittlich $\Delta\lambda \approx 300$ Å. Wir betrachten insbesondere die stärksten unter den Einzellinien. Ihr Absorptionsverlauf entspricht mit guter Näherung der Glockenkurve eines gedämpften Oszillators. Die Halbwertsbreite bei Zimmertemperatur liegt in der Größenordnung $\Delta\nu = 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$, dem entspricht bei $\lambda = 5780$ Å (das ist die Stelle, an der die stärkste Nd-Linie liegt) $\Delta\lambda = 10$ Å. Die Oszillatorenstärke pro Nd^{+++}-Ion hat die Größe $f = 10^{-7} \ldots 10^{-6}$.

Wir wollen nun abschätzen, wie stark die Absorption einer Linie sein müßte, damit sie mit der optischen Anordnung noch meßbar wäre. Bei $\lambda_0 = 5780$ Å ($\nu_0 = 0{,}52 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$) befinde sich eine Absorptionslinie, deren Halbwertsbreite $\Delta\nu = 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ von derselben Größenordnung wie bei den Neodymsalzen sei. Wir fragen nach der Oszillatorenstärke, die erforderlich ist, damit der von der Linienabsorption herrührende

Intensitätsverlust ΔI des durch die Metallschicht hindurchtretenden Lichtbündels noch meßbar ist. Als untere Meßgrenze nehmen wir einen relativen Intensitätsunterschied von $\Delta I/I = 5\%$. Aus Gl. (2) folgt dann für den zugehörigen Unterschied $\Delta\varkappa$ des Absorptionskoeffizienten:

$$\Delta\varkappa = -\frac{1}{4\pi}\frac{\lambda}{d}\cdot\frac{\Delta I}{I}.$$

Mit der Schichtdicke $d = 1000$ Å und den anderen Zahlenwerten erhält man $\Delta\varkappa = 0{,}02$. Um die gesuchte Oszillatorenstärke f zu berechnen, betrachten wir das $n\varkappa - \nu$-Diagramm (Fig. 3), in welchem sich die Absorptionslinie dem an der Stelle ν_0 vorhandenen Absorptionskontinuum $[(n\varkappa)_0 = 0{,}56]$ additiv überlagert. Ihre Höhe $\Delta(n\varkappa)$ hängt mit f und der Halbwertsbreite $\Delta\nu$ zusammen gemäß der Beziehung (BORN [*14*]):

$$\Delta(n\varkappa) = \frac{e^2}{2\pi m}\cdot\frac{Nf}{\nu_0\cdot\Delta\nu} \tag{7}$$

mit N = Zahl der Nd-Atome pro cm³ ($N = 2{,}88\cdot 10^{22}$ cm^{-3}), m und e: Masse und Ladung des Elektrons. Aus $\Delta\varkappa = 0{,}02$, $\varkappa_0 = 1{,}39$ und $n_0 = 0{,}4$ ergibt sich (BORN [*14*]) für $\Delta(n\varkappa)$ der Wert 0,1 und nach Gl. (7) für die Oszillatorenstärke einer gerade noch meßbaren Linie: $f = 5\cdot 10^{-5}$. In den Salzen der Seltenen Erden schwankt die Oszillatorenstärke zwischen 10^{-5} (Pr) und 10^{-10} (Eu). Für Neodymsalze ist 10^{-6} der größte beobachtete Wert. Macht man die plausible Annahme, daß die Oszillatorenstärke der $4f$-Übergänge im Metall von derselben Größenordnung $f \approx 10^{-6}$ ist wie in den Salzen, so würde sich also die geringe überlagerte Linienstruktur der Messung entziehen.

Es wäre denkbar, daß die $4f$-Absorptionsübergänge im Metall mit einer um viele Größenordnungen höher liegenden Oszillatorenstärke (bei sonst gleichbleibender Linienbreite) stattfinden. Im Hinblick auf diese Möglichkeit wurde geprüft, ob die spektrographische Anordnung die zu erwartenden schmalen Absorptionslinien hinreichend scharf und intensiv widergibt. Dies ist abhängig von den charakteristischen Werten des Prismenspektralapparats (Dispersion bei $\lambda = 5780$ Å: 30 Å/mm, theoretisches Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda \approx 30000$) und der Spaltbreite. Um ein Urteil über die Verhältnisse zu gewinnen, wurden mit der Anordnung die Absorptionsspektren von mehreren Neodymsalzen aufgenommen. Auf ihnen erschienen alle schmalen Neodymlinien mit großer Schärfe. Daher ist aus dem Fehlen von überlagerten Absorptionslinien in den untersuchten Spektren des Neodymmetalls zu schließen, daß derartig extreme Oszillatorenstärken, wie sie oben in Betracht gezogen wurden, nicht vorhanden sind.

3. *Lage und Stärke eines Absorptionsbandes im Sichtbaren*

Die Absorptionskurve, $n\varkappa$ in Abhängigkeit von der Frequenz ν (Fig. 3), soll nun an Hand der Elektronentheorie der Metalle diskutiert werden (FRÖHLICH [*15*], S. 111). Die metalloptische Absorption setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: erstens aus der Absorption infolge der Wechselwirkung der freien Elektronen mit dem Gitter, zweitens aus der Quantenabsorption, die dadurch entsteht, daß ein Elektron von einem Quantenzustand des einen Bandes in einen um die Energie $h\nu$ des absorbierten Lichtquants höheren Zustand eines anderen Bandes übergeht (primäre Quantenabsorption). Daneben gibt es den Mechanismus der sekundären Quantenabsorption, bei der der Bandübergang des Elektrons gekoppelt ist mit der gleichzeitigen Absorption oder Emission eines Gitterschwingungsquants. In beiden Fällen entspricht jedem Bandübergang ein Absorptionsband in der $n\varkappa$-Kurve.

Die Absorption der freien Elektronen ist bei allen Metallen vorhanden, aber nur im Bereich des fernen Ultrarot bis $\lambda = \infty$ von Bedeutung. In dem hier betrachteten Spektralbereich ist dieser Anteil vernachlässigbar klein gegen den Anteil der Quantenabsorption. Im vorliegenden Fall besteht also die $n\varkappa$-Kurve aus einer Anzahl sich überlagernder Absorptionsbänder. In Fig. 3 ist die Zerlegung der experimentellen Kurve in drei Einzelbänder (gestrichelte Kurven) vorgenommen. Das mittlere Band liegt etwa zwischen den Grenzen $\nu_a = 0{,}4 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und $\nu_b = 0{,}64 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$, das entspricht den Energien $E_a = 1{,}65$ eV und $E_b = 2{,}65$ eV und der Bandbreite $\Delta E = 1$ eV. Die mittlere Oszillatorenstärke $\bar{f}$, die zu diesem Bandübergang gehört, erhält man aus der „Gesamtabsorption", integriert über den Frequenzbereich $\nu_a \ldots \nu_b$ des Absorptionsbandes:

$$\int_{\nu_a}^{\nu_b} n\varkappa\nu\, d\nu = \frac{e^2}{4m} N \bar{f}. \tag{8}$$

N ist die Zahl der Elektronen pro cm³ im Ausgangsband. Da wir dessen Besetzung nicht kennen, nehmen wir für N die Zahl der Nd-Atome pro cm³ und erhalten damit das konventionelle Maß für die mittlere Oszillatorenstärke: $\bar{f} = 0{,}025$.

Im Anschluß an die Festlegung von Lage und Stärke des Absorptionsbandes kann man versuchen, dieses Band einem bestimmten Übergang zwischen zwei Elektronenbändern zuzuordnen. Dies ist aber, solange kein weiteres experimentelles Material zur Verfügung steht, aussichtslos. Als Möglichkeiten kommen in Frage Übergänge zwischen den beiden sich überlagernden Leitfähigkeitsbändern, also vom Typ $5d \rightarrow 6s$ und $6s \rightarrow 5d$; oder Übergänge in höhere Bänder, z.B. $5d \rightarrow 5f$, $5d \rightarrow 6p$ usw.; ferner Übergänge innerhalb des $5d$-Bandes. Denn dieses ist aus fünf Einzelbändern $5d_{(1)} \ldots 5d_{(5)}$ zusammengesetzt (jedes Einzelband enthält

zwei Elektronen pro Atom). Schließlich können Bänderübergänge gekoppelt sein mit Gitterschwingungsübergängen.

Die Theorie der metalloptischen Absorption und der (erst im nächsten Abschnitt zu behandelnden) Dispersion gilt in der Form, wie wir sie der Diskussion zugrunde legen (vgl. FRÖHLICH [*15*]), für den Fall des normalen SKIN-Effekts. Der Beitrag der freien Elektronen zur Absorption und zur Dispersion weicht von dem Normalverhalten ab, wenn ihre mittlere freie Weglänge l groß gegen die SKIN-Eindringtiefe δ wird. Dabei gilt (vgl. z. B. Handbuch der Physik [*16*]):

$$l = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{h}{e^2} n_F^{-\frac{2}{3}} \sigma, \qquad \delta = c \cdot (4\pi^2 \sigma \nu)^{-\frac{1}{2}}$$

mit h = PLANCKsche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit, n_F = Zahl der freien Elektronen pro cm³, σ = statische elektrische Leitfähigkeit. Die von der Theorie für den Bereich des anomalen SKIN-Effekts $l/\delta \gg 1$ geforderten Abweichungen sind in einzelnen Fällen experimentell bestätigt worden (vgl. z. B. BIONDI [*17*], gemessen wurde die Ultrarotabsorption ($\lambda \approx 2\,\mu$) von Cu bei 4,2° K, mit $l/\delta \approx 500$). Eine Abschätzung des Quotienten l/δ für Neodymmetall ergibt, mit den Zahlenwerten aus Abschnitt II/4c, die Größe $l/\delta \approx 0{,}5$. Der vorliegende Frequenz- und Temperaturbereich liegt also außerhalb des Bereichs des anomalen SKIN-Effekts, so daß die Anwendung der zugrunde gelegten Formeln gerechtfertigt ist.

4. *Zahl der freien Elektronen*

a) Abschätzung durch Extrapolation der Dispersion auf den Bereich des fernen Ultrarot. Bei der Diskussion der Dispersionskurve, $1 - (n^2 - \varkappa^2)$ in Abhängigkeit von der Frequenz ν (Fig. 4), gehen wir aus von dem Ausdruck, den man aus der Bändertheorie der Metalle erhält (FRÖHLICH [*15*], S. 111):

$$1 - (n^2 - \varkappa^2) = \frac{\nu_1^2}{\nu_0^2 + \nu^2} - \frac{e^2}{\pi m} \int_{\nu_a}^{\nu_b} \frac{\delta_n(\bar{\nu})\, f_{nm}(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^2 - \nu^2}\, d\bar{\nu}, \tag{9}$$

abgekürzt geschrieben: $D(\nu) = D_1(\nu) - D_2(\nu)$ mit

$$\nu_1 = (e^2 n_F/\pi m)^{\frac{1}{2}}, \qquad \nu_0 = e^2 n_F/2\pi m \sigma \tag{10}$$

$\bar{\nu}$ entspricht den Frequenzen aller zulässigen Übergänge vom n-ten in das m-te Band, $f_{nm}(\bar{\nu})$ ist die zugehörige Oszillatorenstärke und $\delta_n(\bar{\nu})$ die Dichtefunktion, die dadurch definiert ist, daß $\delta_n(\bar{\nu}) \cdot \Delta\bar{\nu}$ die Zahl der Elektronen des n-ten Bandes pro cm³ angibt, die zu den erlaubten Übergangsfrequenzen zwischen $\bar{\nu}$ und $\bar{\nu} + \Delta\bar{\nu}$ gehören.

Die Dispersion $D(\nu)$ setzt sich wieder aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Term $D_1(\nu)$ beschreibt den Dispersionsbeitrag der freien Elektronen, der zweite $D_2(\nu)$ den Dispersionsbeitrag des Absorptionsbandes $n \to m$.

Wir behandeln zunächst den ersten Term. Bei allen Metallen ist die Konstante ν_0 klein gegen die Frequenzen ν des sichtbaren Spektralbereichs und des nahen Ultrarots. Speziell für Neodym erhält man aus

Gl. (10), nach der Abschätzung des folgenden Abschnitts c, für ν_0 die Größenordnung $6 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$, das entspricht $\lambda \approx 50\,\mu$. Wir können daher ν_0^2 gegen ν^2 vernachlässigen und erhalten als Dispersionsbeitrag $D_1(\nu)$ der freien Elektronen:

$$1 - (n^2 - \varkappa^2) = \nu_1^2/\nu^2 \qquad (\nu > \nu_0). \tag{11}$$

Ob dieser Term dem Betrage nach größer oder kleiner ist als der zweite Summand von Gl. (9), hängt ab von der Konstanten ν_1, d.h. [vgl. Gl. (10)] von der Zahl der freien Elektronen, und davon, ob in dem betrachteten ν-Bereich ein schwaches oder starkes Absorptionsband liegt. Auf alle Fälle wird der Einfluß von (11) um so größer, je kleiner die Frequenz ist. In Richtung kleiner Frequenzen wird sich also der Ausdruck (11) der optisch gemessenen Größe (9) annähern, d. h., die aus (11) gebildete Größe

$$\nu_1' = \nu \cdot \left(1 - (n^2 - \varkappa^2)\right)^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

sollte in Richtung $\nu \to 0$ (und $\nu > \nu_0$), also im Bereich des ferneren Ultrarot, sich der Konstanten ν_1 annähern. In Fig. 5 ist die Größe ν_1', deren Werte auf Grund der optisch gemessenen Dispersion gewonnen wurden, dargestellt.

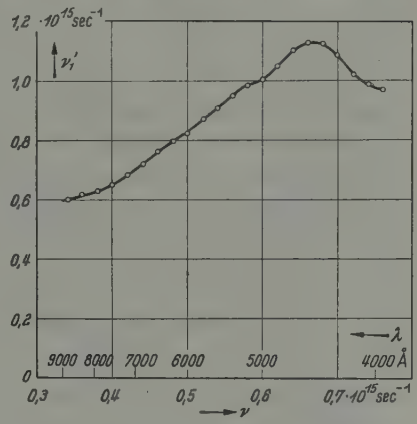


Fig. 5. Gang der Größe ν_1' mit der Frequenz

Daß die ν_1'-Kurve mit kleiner werdendem ν sich einer waagerechten Geraden nähert, kommt nicht überzeugend zum Ausdruck, der Einfluß der im vorigen Abschnitt besprochenen Absorptionsbänder ist eben doch noch erheblich. Immerhin kann man für ν_1 die Größe $\nu_1 \approx 0{,}4 \cdot 10^{15} \ldots 0{,}7 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ abschätzen und aus diesem Wert nach Gl. (10) n_F, die Zahl der freien Elektronen pro cm³ berechnen. Man erhält als Zahl der freien Elektronen pro Nd-Atom n_F/N (N = Zahl der Nd-Atome pro cm³) die Werte 0,07 ... 0,2.

b) Abschätzung durch Zerlegung der Dispersion in die einzelnen Anteile. Man kann aber die Abschätzung von ν_1 auch auf einem anderen Wege vornehmen. Dazu betrachten wir in Gl. (9) den zweiten, vom Absorptionsband $n \to m$ herrührenden Dispersionsbeitrag $D_2(\nu)$. Ihm entspricht im $\left(1 - (n^2 - \varkappa^2)\right)$-$\nu$-Diagramm eine Kurve, die Ähnlichkeit hat mit dem Verlauf einer Sinuswelle (Fröhlich [*15*], S. 109): im unteren Frequenzbereich des Absorptionsbandes ist die Funktion $D_2(\nu)$ positiv und hat ein Maximum in der Nähe des unteren Bandrandes ν_a, im oberen

Frequenzbereich des Bandes ist es umgekehrt. Ihre Gestalt variiert je nach dem Verlauf von Dichte $\delta_n(\nu)$ und Oszillatorenstärke $f_{nm}(\bar{\nu})$ [Gl. (9)]. Sind mehrere, einander sich überlagernde Absorptionsbänder vorhanden, so besteht die zugehörige Dispersionskurve $D_2(\nu)$ aus entsprechend überlagerten Einzelkurven.

Wir versuchen nun, die experimentell erhaltene Dispersionskurve D (Fig. 4) aufzubauen durch Überlagerung der Kurve D_1 [= Anteil der freien Elektronen, Gl. (11)] und der aus drei Einzelkurven zusammengesetzten Kurve D_2 (= Anteil der drei Absorptionsbänder). Dazu zeichnen wir zunächst die experimentelle Kurve D und eine Schar von D_1-Kurven mit mehreren plausiblen Werten ν_1 (Fig. 6). Wir bilden die Differenz $D_2 = D_1 - D$ und erhalten die zugehörige Kurvenschar D_2. Nun soll jede dieser D_2-Kurven in die drei, den Absorptionsbändern entsprechenden Einzelkurven zerlegt werden. Als Beispiel ist die Zerlegung der D_2-Kurve, die zu dem speziellen Wert $\nu_1 = 0{,}48 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gehört, in Fig. 4 durchgeführt. Dieses Beispiel ist zugleich der günstigste Fall in der Wahl des Parameters ν_1. Denn versucht man die anderen D_2-Kurven in drei Einzelkurven von dem charakteristischen sinusartigen Typ zu zerlegen, so ist das praktisch nur möglich für ν_1-Werte zwischen $0{,}4 \cdot 10^{15}$ und $0{,}55 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

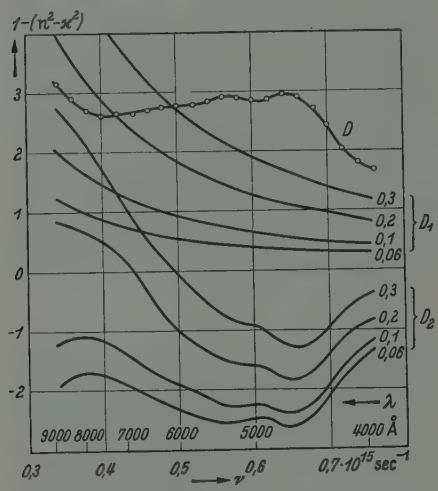


Fig. 6. Zerlegung der Dispersionskurve für verschiedene Werte von ν_1

Man bekommt also aus dieser groben Abschätzung für ν_1 einen Wert von etwa derselben Größe wie nach dem Extrapolationsverfahren des vorigen Abschnittes. Wir wählen als plausibelsten Wert $\nu_1 \approx 0{,}5 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ und erhalten nach Gl. (10) den optisch bestimmten Wert für die Zahl der freien Elektronen pro Nd-Atom:

$$\underline{n_F/N \approx 0{,}1\,.}$$

c) Vergleich mit einer Abschätzung auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit. Wir wollen die Zahl der freien Elektronen pro cm^3 n_F abschätzen aus der elektrischen Leitfähigkeit σ und diesen Wert mit dem optisch bestimmten Wert n_F vergleichen. Zunächst betrachten wir den Ausdruck für σ auf Grund des Einbandmodells (FRÖHLICH [*15*], S. 188):

$$\sigma = \frac{e^2}{m}\tau\, n_F\,. \tag{13}$$

Die Relaxationszeit τ ist temperaturabhängig. Für hohe Temperaturen, d.h. für $T \gg \Theta$ (Θ = DEBYE-Temperatur), liefert die Theorie für τ einen Ausdruck, der nur von den das Metallgitter charakterisierenden Größen: DEBYE-Temperatur Θ, Atomgewicht A, Ordnungszahl Z und Zahl der Atome pro cm³ N, abhängt

$$\tau = \text{const}\,\frac{A\Theta^2}{ZN}\frac{1}{T}. \tag{14}$$

Gl. (14) in (13) eingesetzt, ergibt die halbempirische Formel (σ in $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$ ausgedrückt)

$$\sigma = 1650\,\frac{A\Theta^2}{ZT}\frac{n_F}{N}. \tag{15}$$

Diese Beziehung zwischen der Zahl der freien Elektronen pro Atom n_F/N und der Leitfähigkeit σ ist für zahlreiche Metalle gut, für die Übergangsmetalle größenordnungsmäßig erfüllt.

Wir übertragen diese Formeln auf das Zweibändermodell des Neodym. Es sei

n_{F_d} = Zahl der freien Elektronen pro cm³ im $5d$-Band,

n_{F_s} = Zahl der freien Löcher pro cm³ im $6s$-Band,

τ_d und τ_s die zugehörigen Relaxationszeiten.

Die Leitfähigkeit σ setzt sich additiv zusammen aus der Elektronenleitung und der Löcherleitung:

$$\sigma = \frac{e^2}{m}\left(\tau_d\, n_{F_d} + \tau_s\, n_{F_s}\right).$$

Da die Relaxationszeit im wesentlichen nur von dem Metallgitter abhängt, können wir näherungsweise $\tau_d \approx \tau_s = \tau$ setzen:

$$\sigma = \frac{e^2}{m}\,\tau\left(n_{F_d} + n_{F_s}\right).$$

Für τ nehmen wir den aus der halbempirischen Formel (15) folgenden Wert und erhalten für die Summe der freien Elektronen plus Löcher pro Nd-Atom $n_F/N = (n_{F_d} + n_{F_s})/N$

$$\frac{n_F}{N} = \frac{1}{1650}\,\sigma\,\frac{ZT}{A\Theta^2}.$$

Die Zahlenwerte für Nd sind:

$\sigma = 1{,}35 \cdot 10^4\,\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$ für $T = 300°$ K,

$Z = 60$, $A = 144{,}3$,

$\Theta = 130°$ K (nach PARKINSON u.a. [*10*]).

Man bekommt: $n_F/N = 0{,}06$.

Dieser Wert ist rund halb so groß wie der aus den optischen Messungen abgeschätzte Wert. Die Übereinstimmung ist im Hinblick auf den groben Charakter beider Abschätzungen befriedigend.

Die Summe der „freien Elektronen" n_F/N, d.h. die Zahl der freien Elektronen des $5d$-Bandes und die Zahl der freien Löcher des $6s$-Bandes (pro Nd-Atom), ist also, wie das auch für ein mehrwertiges Metall mit Bänderüberlagerung zu erwarten ist, erheblich geringer als die Gesamtbesetzungszahl der Elektronen $n/N = 3$ der beiden Leitfähigkeitsbänder. Der Unterschied beruht darauf, daß die für die elektrischen und optischen Eigenschaften maßgebende Zahl der freien Elektronen (bzw. Löcher) gegeben ist durch das Produkt: Betrag der mittleren Freiheitszahl mal Besetzungszahl. Jedoch lassen sich aus den vorliegenden Messungen, die nur die Summe n_F/N liefern, keine Aussagen über die beiden Summanden bzw. über die mittleren Freiheitszahlen machen.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München durchgeführt unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Joos, dem ich für die Anregung der Arbeit und ihre fortwährende experimentelle und theoretische Unterstützung zu großem Dank verpflichtet bin. Ganz besonders habe ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung wertvoller Leihgaben zu danken.

Literatur

[*1*] JOOS, G., u. A. KLOPFER: Z. Physik **138**, 251 (1954). — [*2*] FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **129**, 285 (1951). — [*3*] SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 427 (1951). — [*4*] SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 565 (1951). — [*5*] MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. 1. Stuttgart 1950. — [*6*] JAMES, N. R., S. LEGVOLD and F. H. SPEDDING: Phys. Rev. **88**, 1092 (1952). — [*7*] KEVANE, C. J., S. LEGVOLD and F. H. SPEDDING: Phys. Rev. **91**, 1372 (1953). — [*8*] KLEMM, W., u. H. BOMMER: Z. anorg. allg. Chem. **231**, 138 (1937). — [*9*] ELLIOTT, J. F., S. LEGVOLD and F. H. SPEDDING: Phys. Rev. **94**, 50 (1954). — [*10*] PARKINSON, A., F. SIMON and F. H. SPEDDING: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **207**, 137 (1951). — [*11*] HELLWEGE, K. H.: Naturwiss. **34**, 225 (1947). — [*12*] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellenwerk, 6. Aufl. 1955. — [*13*] EWALD, H.: Ann. Phys. **34**, 209 (1939). — [*14*] BORN, M.: Optik, S. 476. Berlin 1933. — [*15*] FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1936. — [*16*] Handbuch der Physik, Bd. XIX, S. 315. Berlin 1956. — [*17*] BIONDI, M. A.: Phys. Rev. **96**, 534 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 53—60 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Aachen

Elektrische Leitfähigkeit in Elektrolyten bei hohen Feldstärken. Grenzeffekt. Höhere Konzentrationen

Von

WILHELM FUCKS und KLAUS TESCH

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. Dezember 1956)

An wäßrigen Lösungen von $MgSO_4$ wird die Leitfähigkeitserhöhung in Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen mit Hilfe von Rechteckstößen hoher Spannung, die auf einer Wanderwellenleitung erzeugt und durch einen Hochspannungskathodenstrahloszillographen registriert werden. Bei niedrigeren Konzentrationen konnte der Grenzeffekt erreicht werden.

In einem Vergleich mit den Theorien von WILSON und FALKENHAGEN-KELBG zeigt sich, daß die WILSONsche Theorie die Kurve des WIEN-Effekts nur bis etwa 30 kV/cm wiederzugeben vermag, darüber hinaus ergeben sich größere Abweichungen. Dagegen stimmen die Rechnungen von FALKENHAGEN und KELBG in den Feldstärkenbereichen, für die diese Theorie zuständig ist, mit den Messungen gut überein. Die Folgerungen, die sich aus der Platzwechseltheorie der Flüssigkeiten bezüglich des Grenzeffekts ergeben (K. WIRTZ), scheinen sich nicht zu bestätigen.

1. Ziel der Arbeit

Nach MAX WIEN[1] nimmt die Leitfähigkeit von Elektrolyten bei hohen Feldstärken zu, bis sich bei sehr hohen Feldern ein konstanter Wert (Grenzeffekt) einstellt. Theoretisch wurde der Effekt von JOOS und BLUMENTRITT[2, 3] sowie von FALKENHAGEN[4] gedeutet. Die Theorien bezogen sich zunächst auf nicht sehr große Feldstärken und kleinere Konzentrationen. Für binäre Elektrolyte gleicher Ionenbeweglichkeiten und nicht zu hoher Konzentration wurde die gesamte Kurve der Leitfähigkeitsänderung einschließlich des Grenzeffekts von WILSON[5] berechnet. In den letzten Jahren sind die Untersuchungen von FALKENHAGEN und KELBG[6] auf Elektrolyte höherer Konzentrationen ausgedehnt worden. Auch WIRTZ[7] beschäftigt sich in seiner Platzwechseltheorie der Flüssigkeiten mit der Leitfähigkeit bei hohen Feldern.

[1] WIEN, M.: Ann. d. Phys. **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928); **1**, 400 (1929). — Phys. Z. **29**, 751 (1928); **31**, 793 (1930).

[2] JOOS, G., u. M. BLUMENTRITT: Phys. Z. **28**, 836 (1927).

[3] BLUMENTRITT, M.: Ann. d. Phys. **85**, 812 (1928); **1**, 195 (1929).

[4] FALKENHAGEN, H.: Phys. Z. **30**, 163 (1929); **32**, 353 (1931).

[5] WILSON, W. S.: Diss. Yale University 1936.

[6] FALKENHAGEN, H., u. G. KELBG: Z. Elektrochem. **57**, 609 (1953); **58**, 653 (1954).

[7] WIRTZ, K.: Z. Naturforsch. **3a**, 672 (1948).

Die Theorie von WILSON [vgl. Gl. (1), Abschnitt 3] wurde von ECKSTROM und SCHMELZER[8] ausgewertet und mit Messungen von WIEN an $MgSO_4$ der Konzentration $\gamma = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter verglichen, und es wurde Übereinstimmung festgestellt. Bei der Auswertung der WILSONschen Formel für die angegebene Konzentration erhalten wir jedoch einen anderen Verlauf als die genannten Autoren, die sich auf eine Arbeit stützen [a. a. O.], in der WIEN nicht die Meßwerte selbst veröffentlichte, in der vielmehr das Ergebnis durch die beiden Konstanten A und B einer empirischen Formel für die Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Feldstärke, $\Delta\lambda = AE^2(1 - BE^2)$, angegeben wurde. Dabei war in der WIENschen Arbeit ein Druckfehler unterlaufen, der sich auf B bezog und der von POSSNER[9] berichtigt wurde. Nach der Berichtigung stimmt die WIENsche Kurve mit den von uns aus der WILSONschen Theorie berechneten Werten überein.

Dieser Vergleich zwischen Theorie und Messungen beschränkt sich auf Feldstärkenwerte, die noch wesentlich unter denen des Grenzeffekts liegen. Es fehlt also zunächst eine experimentelle Prüfung des Verlaufs des Leitfähigkeitseffektes bis hinauf zu Feldstärken, bei denen der Grenzeffekt eintritt, um einen Vergleich mit der Theorie von WILSON durchführen zu können. Ferner fehlen Messungen an Elektrolyten höherer Konzentrationen in den Feldstärkenbereichen, für die die Theorie von FALKENHAGEN und KELBG zuständig ist. In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen in diesen bisher noch nicht experimentell untersuchten Bereichen berichtet.

2. Meßmethode

MAX WIEN und seine Mitarbeiter verwandten zur Erzeugung des Hochspannungsstoßes einen aperiodischen Schwingkreis mit Funkenstrecke, zum Nachweis zwei Baretter in Brückenschaltung. Auch MALSCH[10], SCHIELE[11] und MICHELS[12] arbeiteten bei der Untersuchung des Dissoziationsspannungseffektes mit dieser Anordnung. Sie hatte den Nachteil, daß der Spannungsverlauf rechnerisch ermittelt und dann eine mittlere Feldstärke definiert werden mußte. Außerdem konnte die Leitfähigkeitserhöhung stets nur als Integraleffekt beobachtet werden. Deshalb ist bereits 1931 von W. FUCKS[13] eine Methode angegeben worden, bei der eine Wanderwelle auf einem Hochspannungskabel benutzt

[8] ECKSTROM, H., u. C. SCHMELZER: Chem. Rev. **24**, 367 (1939).

[9] POSSNER, H.: Ann. d. Phys. **6**, 875 (1930).

[10] MALSCH, J.: Phys. Z. **29**, 770 (1928); **33**, 9 (1932).

[11] SCHIELE, J.: Ann. d. Phys. **13**, 811 (1932). — Phys. Z. **34**, 60 (1933); **35**, 632 (1934).

[12] MICHELS, F.: Ann. d. Phys. **22**, 735 (1935).

[13] FUCKS, W.: Ann. d. Phys. **12**, 306 (1932).

und der Spannungsverlauf an einem Kathodenstrahloszillographen beobachtet wird. Die Meßanlage im einzelnen ergibt sich aus Fig. 1.

Durch einen 250 kV-Hochspannungstransformator und Gleichrichter werden die gleich großen Kondensatoren C_1 und C_2 aufgeladen. Wird die Funkenstrecke F durch das Licht einer kleinen Steuerfunkenstrecke gezündet, so fällt auf das LECHER-System eine Wanderwelle ein, und es liegt an AB solange die Schaltspannung, bis sie von der am Kurzschluß ins Negative reflektierten Welle wieder zu Null gemacht wird. Weitere Reflektionen werden durch Anpassung der Leitung am Eingang mit je dem halben Wellenwiderstand vermieden. Die 250 m lange

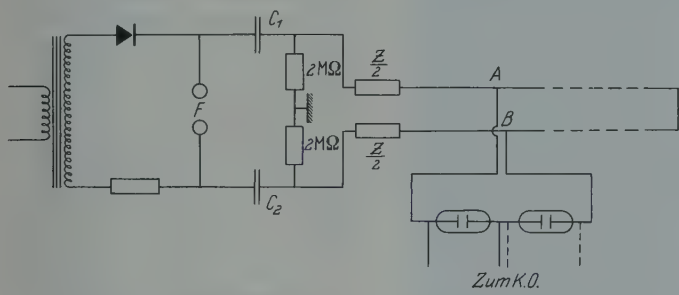


Fig. 1. Prinzipschaltbild zur Erzeugung und Registrierung von Rechteckstößen hoher Spannung

Wanderwellenleitung besteht aus 3 cm starken Kupferhohlrohren, die einen Abstand von 50 cm haben; der Wellenwiderstand Z beträgt 426 Ω.

An AB liegen hintereinandergeschaltet die Meßzelle und die Vergleichszelle, in der sich NaCl-Lösung befindet. Der Abstand der Platinelektroden (Durchmesser 1 cm) ist regelbar und kann mikrometrisch sehr genau eingestellt werden. Mit einem Hochleistungsoszillographen mit einmaliger Zeitablenkung wird der Spannungsstoß zunächst an der Meßzelle, dann an der Vergleichszelle photographisch aufgenommen (Fig. 2). Aus der Differenz der Amplituden ergibt sich direkt der Leitfähigkeitseffekt. Der Wärmeeffekt braucht nicht berücksichtigt zu werden, da beide Zellen genau gleich aufgebaut sind. Dies ist auch durch Kontrollmessungen mit den gleichen Elektrolyten in beiden Zellen bestätigt worden. Außerdem entfallen auf diese Weise Fehler, die durch ungleiche Kapazitäten verursacht werden.

Der Kathodenstrahloszillograph hat eine Zeitauflösung von etwa 10^{-9} sec. Bei einer Auslöseverzögerung von $5 \cdot 10^{-7}$ sec ist eine Synchronisationsanlage zwischen Funkenstrecke F und Zeitkreisauslösung notwendig. Aus Gründen der Strahlintensität hat der Oszillograph keine Glühkathode, sondern ein Gasentladungsrohr, das durch ein Mantelventil mit der Außenluft in Verbindung steht. Kleine Druckschwankungen im Entladungsrohr sind so unvermeidlich. Sie haben Schwankungen der Strahlspannung zur Folge, worunter die Meß-

genauigkeit leidet. Daher wurden für jeden Meßpunkt 10 Doppelmessungen durchgeführt.

Fig. 2 zeigt den Spannungsverlauf an AB, dabei liegt zwischen AB ein Widerstand von 500 Ω. Die Stufen werden durch Spannungsteilung und Mehrfachreflektion verursacht und sind für die Messung bedeutungslos, da nur die erste Stufe ausgewertet wird. Vor der Messung werden die beiden Zellen in einer Kohlrauschbrücke mit Schwebungssummer und hochempfindlichem Röhrenvoltmeter abgeglichen.

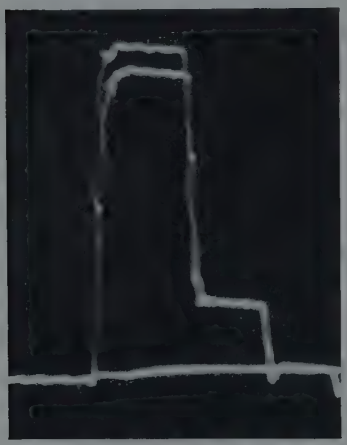


Fig. 2. Spannungsverlauf an der Meßzelle und an der Vergleichszelle. Aus der Differenz der Amplituden ergibt sich der WIEN-Effekt

Fehler bei der Messung des Leitfähigkeitseffektes werden hervorgerufen durch eine Unsicherheit der Spannungshöhe im Moment der Auslösung, durch Schwanken der Strahlspannung des Oszillographen, ferner beim Abgleichen der Kohlrauschbrücke und bei der Auswertung der Aufnahmen. Der über alle Meßpunkte gemittelte Fehler beträgt 0,2%. Dies ist die Genauigkeit, die auch WIEN erreicht. Jedoch dürfte der wirkliche Kurvenverlauf hier genauer sein, da WIEN gelegentlich den Fehler in der Feldstärke zu 20% angibt; er beträgt bei uns höchstens 5%. Bei Kontrollmessungen, bei denen sich in beiden Zellen NaCl befand und ein bestimmtes Widerstandsverhältnis in der Kohlrauschbrücke bereits vorgegeben wurde, reproduzierten sich die Werte innerhalb dieser Fehlergrenze.

3. Ergebnisse und Vergleich mit den Theorien

Um die Theorien von WILSON und FALKENHAGEN-KELBG zu prüfen, wurden von $MgSO_4$ für die drei Konzentrationen $\gamma = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$; $6{,}5 \cdot 10^{-4}$

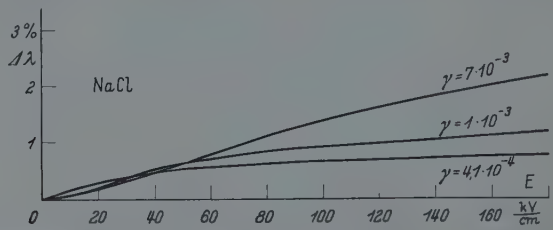


Fig. 3. Leitfähigkeitserhöhung $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit von der Feldstärke E bei NaCl-Lösungen verschiedener Molkonzentrationen nach der Theorie von WILSON

und $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter entsprechend bei 20° C den Leitfähigkeiten $\lambda = 4{,}86 \cdot 10^{-5}$; $1{,}34 \cdot 10^{-4}$ und $7{,}9 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ die Leitfähigkeits-

erhöhung in Abhängigkeit von der Feldstärke gemessen. Der entsprechende Effekt der NaCl-Lösung wurde nicht experimentell bestimmt, sondern aus der WILSONschen Theorie berechnet (Fig. 3) und addiert. Hierdurch kann der Kurvenverlauf etwas verfälscht werden, da sich zeigen wird, daß diese Theorie jedenfalls bei 2,2-wertigen Elektrolyten den WIEN-Effekt nicht richtig wiederzugeben vermag. Bei NaCl wird diese Abweichung jedoch kaum groß sein, da auch die Theorie der Leitfähigkeit bei sehr kleinen Feldern bei 1,1-wertigen Lösungen mit der Erfahrung am besten übereinstimmt.

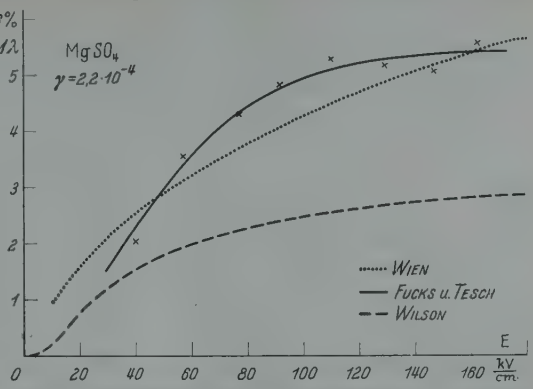


Fig. 4. Leitfähigkeitserhöhung $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit von der Feldstärke E bei $MgSO_4$-Lösung der Molkonzentration $2{,}2 \cdot 10^{-4}$. Vergleich mit den Meßergebnissen WIENS und der Theorie von WILSON

Es wurde mit Stößen von $7{,}4 \cdot 10^{-7}$ sec Dauer gearbeitet, so daß die Stoßdauer keine Rolle mehr spielen kann, da ein Anlaufvorgang bereits nach wesentlich kürzerer Zeit beendet ist, wie man aus Ionenwolkenradius und Relaxationszeit abschätzt.

Die Meßergebnisse zeigen die Fig. 4—6. Bei der niedrigsten Konzentration ($\gamma = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter) ist der Grenzeffekt klar ausgebildet, schon ab etwa 130 kV/cm ändert sich die Leitfähigkeit kaum mehr. Aber bei einer dreimal höheren Konzentration konnte infolge von Durchschlägen im Meßgefäß der Grenzeffekt nicht mehr erreicht werden. Ein Abbiegen ist aber deutlich erkennbar, der Grenzeffekt dürfte etwa bei 250 kV/cm liegen und rund 10% betragen. Bei der wiederum achtmal höheren Konzentration

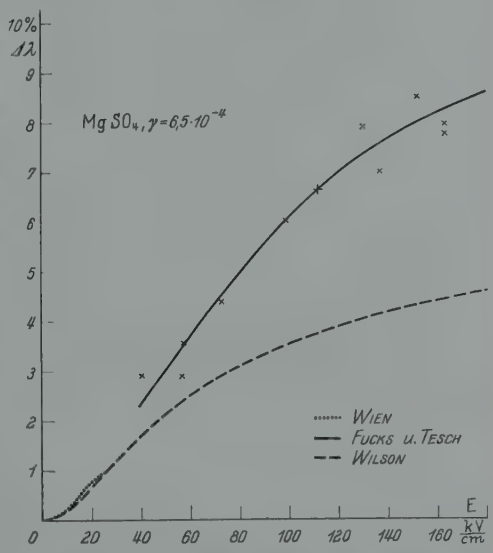


Fig. 5. Leitfähigkeitserhöhung $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit von der Feldstärke E bei $MgSO_4$-Lösung der Molkonzentration $6{,}5 \cdot 10^{-4}$. Vergleich mit den Meßergebnissen WIENS und der Theorie von WILSON

$5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter ist der WIEN-Effekt bereits sehr groß, innerhalb der Meßgenauigkeit findet man auch bei höheren Feldstärken ein lineares Ansteigen der Leitfähigkeitserhöhung.

Anfangsanstiege sind noch nicht gemessen worden, da zunächst die Genauigkeit der Apparatur verbessert werden soll.

Wir vergleichen diese Meßergebnisse mit der Theorie von WILSON. Sie ergibt für die Äquivalentleitfähigkeit eines Ions

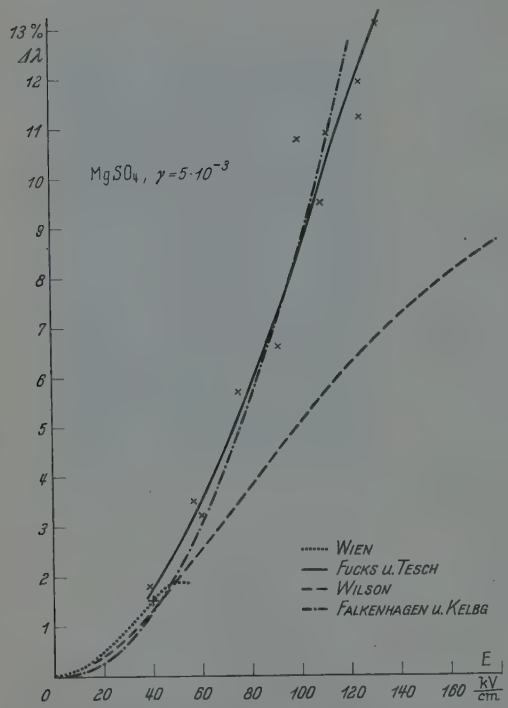


Fig. 6. Leitfähigkeitserhöhung $\Delta\lambda$ in Abhängigkeit von der Feldstärke E bei $MgSO_4$-Lösung der Molkonzentration $5 \cdot 10^{-3}$. Vergleich mit den Meßergebnissen WIENS, der Theorie von WILSON und der Theorie von FALKENHAGEN und KELBG

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_i = \Lambda_{i\infty} &- \\ &- \frac{e^2 \varkappa}{2 D_0 k T} \Lambda_{i\infty} g(y) - \\ &- \frac{96\,500\,|e|\,\varkappa}{6\,|2\,300\,\pi\,\eta_0} f(y), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wobei $\varkappa = \sqrt{\frac{8 \pi n e^2}{D_0 k T}}$

und $y = \frac{|e|}{300\, k\, T\, \varkappa} X.$

Hierbei bedeutet

Λ_i = die Äquivalentleitfähigkeit des Ions; $\Lambda_{i\infty}$ = die Äquivalentleitfähigkeit des Ions bei unendlicher Verdünnung; e = Ladung des Ions; n = Zahl der Ionen im cm^3; D_0 = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; η_0 = Zähigkeit des Lösungsmittels; T = absolute Temperatur; k = BOLTZMANNsche Konstante; X = Feldstärke.

Λ_i und $\Lambda_{i\infty}$ werden in $cm^2\,\Omega^{-1}$, X in Vcm^{-1} angegeben, alle anderen Größen im elektrostatischen Maßsystem, $f(y)$ ud $g(y)$ sind tabellierte Funktionen.

Bei $T = 293{,}2$ wurde $D_0 = 80{,}3$ und $\eta_0 = 1{,}005 \cdot 10^{-2}\,P$ angenommen. Mit Hilfe dieser Formel ist dann der Quotient

$$\Delta\lambda = 100 \cdot \frac{\Lambda_i - \Lambda_{iE=0}}{\Lambda_{iE=0}}$$

zu bilden. Da die Theorie die Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit von der Feldstärke, also die Kurvenform beim WIEN-Effekt wiedergeben

soll, muß für $\Lambda_{iE=0}$, die Äquivalentleitfähigkeit bei sehr kleinen Feldern, auch der Wert eingesetzt werden, der sich aus der Theorie ergibt. Nicht sinnvoll erscheint es, wenn ECKSTROM und SCHMELZER hierfür den aus Tabellen zu entnehmenden Wert $(\Lambda_{iE=0})_{\text{Tab}}$ einsetzen und dann eine Konstante addieren, damit die Kurve wieder durch den Nullpunkt geht; wie man leicht sieht, bedeutet das nur, daß damit die Gleichung

$$\Delta\lambda = \frac{\Lambda_i - \Lambda_{iE=0}}{(\Lambda_{iE=0})_{\text{Tab}}}$$

ausgewertet wird. Die eingangs erwähnte Diskrepanz ist übrigens nicht hierdurch zu erklären.

Man erhält für die WILSONsche Theorie unter Einbeziehung der WIENschen Messung folgendes Ergebnis: Die Theorie vermag die Form des Anfangsanstiegs bis etwa 30 kV/cm richtig darzustellen. Dann steigt die Leitfähigkeitsänderung stärker an und biegt erst bei höheren Feldstärken in den Grenzeffekt ein. Der Grenzeffekt liegt höher als ihn die Theorie angibt.

Man prüft an Hand von Fig. 4 und 5 leicht nach, daß die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten auch bei hohen Feldstärken unter den Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung bleiben. WIRTZ hatte a. a. O. auf Grund der Platzwechseltheorie vermutet, daß die Ionenbeweglichkeiten bei hohen Feldern über die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung steigen können. Folglich müßte auch bei unendlicher Verdünnung ein WIEN-Effekt zu beobachten sein, und bei endlicher Verdünnung müßte die Leitfähigkeit über die bei unendlicher Verdünnung anwachsen. Dies ist offenbar nicht der Fall, was auch WIEN berichtet.

Die Theorie von FALKENHAGEN und KELBG für höhere Konzentrationen ergibt für die Äquivalentleitfähigkeit ebenfalls die Gl. (1), jedoch mit anderen Funktionen $f(y)$ und $g(y)$. Es ist

$$g(y) = A_0(\varkappa a) + A_1(\varkappa a)\, y^2,$$

$$A_0 = \frac{1}{3}\,\frac{2-\sqrt{2}}{(1+\varkappa a)\left(1+\frac{1}{2}\sqrt{2}\,\varkappa a + \frac{1}{6}\varkappa^2 a^2\right)}$$

$$A_1 = \frac{-\sum\limits_{K=0}^{6} \zeta_K (\varkappa a)^K}{(1+\varkappa a)^2\left(1+\frac{1}{2}\sqrt{2}\,\varkappa a + \frac{1}{6}\varkappa^2 a^2\right)^2\left(1+\varkappa a + \frac{2}{5}\varkappa^2 a^2 + \frac{1}{15}\varkappa^3 a^3\right)}\,.$$

Die Konstanten ζ_K sind

$\zeta_0 = 0{,}03431$	$\zeta_4 = 0{,}05965$
$\zeta_1 = 0{,}15147$	$\zeta_5 = 0{,}01207$
$\zeta_2 = 0{,}22451$	$\zeta_6 = 0{,}00114.$
$\zeta_3 = 0{,}15894$	

$$f(y) = B_0(\varkappa a) + B_1(\varkappa a)\, y^2; \qquad B_0 = \frac{\sqrt{2}}{1 + \varkappa a}$$

$$B_1 = \frac{-\sum_{K=0}^{5} \xi_K (\varkappa a)^K}{(1 + \varkappa a)^2 \left(1 + \frac{1}{2}\sqrt{2}\,\varkappa a + \frac{1}{6}\varkappa^2 a^2\right)\left(1 + \varkappa a + \frac{2}{5}\varkappa^2 a^2 + \frac{1}{15}\varkappa^3 a^3\right)}.$$

$$\xi_0 = 0{,}02426 \qquad \xi_3 = 0{,}02181$$
$$\xi_1 = 0{,}08995 \qquad \xi_4 = 0{,}00580$$
$$\xi_2 = 0{,}06154 \qquad \xi_5 = 0{,}00061$$

a ist der Debyesche Ionendurchmesser, er beträgt bei $MgSO_4$ 3,35 Å. Die Formel gibt die Leitfähigkeit nicht bis zu ganz hohen Feldstärken. Bei sehr hohen Feldern würde der Ausdruck für die Relaxationskraft negativ werden, was physikalisch keinen Sinn hat. Diese Grenze liegt bei $MgSO_4$ der Molkonzentration $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ bereits bei etwa 40 kV/cm. In diesem Bereich, d.h. dem des Anfangsanstiegs, stimmt die Theorie von Falkenhagen-Kelbg mit der von Wilson annähernd überein.

Erst bei höheren Konzentrationen und höheren Feldern ergeben die Rechnungen von Falkenhagen und Kelbg abweichende Werte. Für die Molkonzentration $5 \cdot 10^{-3}$ liegt die Gültigkeitsgrenze bei 120 kV/cm. In diesem Feldstärkenbereich stimmen unsere Ergebnisse mit der Wilsonschen Theorie nicht mehr überein. Die Übereinstimmung der Theorie von Falkenhagen und Kelbg mit unseren Meßergebnissen ist gut, wie Fig. 6 zeigt. Eine Theorie interionischer Wechselwirkung unter Berücksichtigung des Ionenradius vermag also den Verlauf des Wien-Effekts auch bei hohen Feldstärken darzustellen. Vor einem abschließenden Urteil sollen jedoch die Messungen auf Elektrolyte noch höherer Konzentration ausgedehnt werden.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 61—71 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Über die Abhängigkeit der charakteristischen Energieverluste von Temperatur und Streuwinkel

Von

G. Meyer

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. Dezember 1956)

Es werden Experimente beschrieben, in denen mit Hilfe der Gegenfeldmethode die Abhängigkeit des mittleren Energieverlustes von der Objekttemperatur an Al und Ge gemessen wurde. Die Ergebnisse stimmen mit der Aussage überein, die sich aus der Plasmatheorie bei Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung des Kristalls ergibt. Weiterhin wurden Form, Lage und Intensität der Energieverteilung der unelastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Streuwinkel untersucht. Auch hier konnten an Al die Aussagen der Theorie hinsichtlich der Größe des Verlustes und des maximalen Streuwinkels bestätigt werden.

I. Einführung und Problemstellung

Den Gegenstand dieser Untersuchung bilden die von Ruthemann[1] untersuchten charakteristischen Energieverluste. Er stellte mit Hilfe eines hochauflösenden magnetischen Spektrographen insbesondere fest, daß Elektronen mit einer Energie von 2 bis 8 keV beim Durchtritt durch dünne Folien einen kleinen, mehr oder weniger diskreten und für das durchstrahlte Material charakteristischen Energiebetrag verlieren können. Es hat sich gezeigt, daß die Größe dieses Energieverlustes unabhängig von der Dicke der Folie[1], von der Beschleunigungsspannung (bis etwa 100 kV)[2] und — bei gröberen Messungen — von dem bei diesem unelastischen Streuprozeß auftretenden Streuwinkel ist. Erst kürzlich hat sich gezeigt, daß innerhalb kleiner Streuwinkel eine Zunahme des Energieverlustes mit dem Winkel vorliegt[3].

Weiterhin wurde festgestellt, daß bei größeren Schichtdicken auch Vielfache des Energieverlustes auftreten[1], und daß die Häufigkeit der verschiedenen Vielfachen eine Poisson-Verteilung darstellt[4]. Die daraus gewonnene freie Weglänge für den unelastischen Stoß nimmt mit wachsender Beschleunigungsspannung zu[4]. Mit der Gegenfeldmethode

[1] Ruthemann, G.: Ann. Physik **2**, 133 (1948).
[2] Möllenstedt, G.: Optik **5**, 499 (1949).
[3] Watanabe, H.: J. Phys. Soc. Japan **11**, 112 (1956).
[4] Birkhoff, R. D., A. W. Blackstock u. R. H. Ritchie: Phys. Rev. **100**, 1078 (1955).

wurde die Winkelverteilung der Elektronen nach einem unelastischen Stoß untersucht und festgestellt, daß deren Breite mit wachsender Beschleunigungsspannung abnimmt[5,6].

Ansätze zur theoretischen Behandlung führen die Entstehung eines Energieverlustes entweder auf die Anregung eines Band—Band-Überganges durch Stoß des eingeschossenen mit einem Kristallelektron zurück, oder sie machen dafür die Wechselwirkung des eingeschossenen Elektrons mit dem sog. „Elektronen-Plasma" verantwortlich*. Da die Plasmatheorie von Bohm und Pines[7,8,9] die Ergebnisse der vorliegenden Versuche richtig beschreibt, sollen hier kurz ihre wesentlichen Aussagen zusammengefaßt werden.

Als Plasma bezeichnet man das von den freien Kristallelektronen auf Grund ihrer Coulomb-Wechselwirkung gebildete, wegen der Anwesenheit der Atomrümpfe im Mittel elektrisch neutrale Kollektiv. Schon klassische Überlegungen[10] schreiben einem solchen Plasma Eigenschwingungen zu mit der Kreisfrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n}{m}}\,, \tag{1}$$

worin n die Dichte der freien Elektronen, e und m Ladung und Masse der Elektronen bedeuten. Die quantenmechanische Rechnung liefert nach Bohm und Pines in erster Näherung

$$\omega = \omega_p + \frac{k^2}{\omega_p m}\,\bar{\varepsilon}\,; \tag{2}$$

darin bedeuten k die Wellenzahl der Plasmaschwingung, $\bar{\varepsilon}$ die mittlere kinetische Energie eines freien Kristallelektrons; betrachtet man die

---

* Es hat den Anschein, als ob bei ein und derselben Substanz ein Teil der beobachteten diskreten Verluste durch Anregung von Plasmaschwingungen, ein anderer Teil durch Anregung eines Band—Band-Übergangs zu erklären ist. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß z. B. bei Al die Intensität des 15 eV-Verlustes etwa 20mal größer als die des 7 eV-Verlustes ist, wie Messungen mit der Gegenfeldmethode zu entnehmen ist. Würden beide Verluste einem Band—Band-Übergang zuzuschreiben sein, so müßten sich die Intensitäten dagegen etwa umgekehrt verhalten (entsprechend der theoretischen Aussage, daß die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu $1/\Delta E^2$ ist). Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen deuten darauf hin, daß der 15 eV-Verlust von Al auf die Anregung einer Plasmaschwingung zurückzuführen ist.

[5] Haberstroh, G., u. H. Raether: Naturwiss. **42**, 531 (1955).

[6] Haberstroh, G.: Z. Physik **145**, 20 (1956).

[7] Bohm, D., u. D. Pines: Phys. Rev. **92**, 609 (1953).

[8] Pines, D.: Phys. Rev. **92**, 626 (1953).

[9] Pines, D.: Solid State Physics, Hrsg. F. Seitz u. D. Turnbull. S. 367 ff. New York: Acad. Press 1955.

[10] Zum Beispiel Joos, G.: Lehrbuch der Theoretischen Physik, S. 688.

Kristallelektronen als freies FERMI-Gas, so ergibt sich für $\bar{\varepsilon}$ von Al der in der folgenden Tabelle angegebene Wert[11].

Bezeichnet man $\hbar\omega$ mit ΔU und $\hbar\omega_p$ mit ΔU_0, so erhält man aus (2):

$$\Delta U = \Delta U_0 + \bar{\varepsilon}\frac{\hbar^2 k^2}{m\Delta U_0}. \tag{3}$$

Die Maximalenergie der Kristallelektronen reicht bei keinem Metall aus, um eine Plasmaschwingung anzuregen, dies kann jedoch durch Stoß eines von außen eingeschossenen Elektrons bewirkt werden. Da $\hbar k$ den Impuls der angeregten Welle darstellt, gibt das Elektron beim Stoß den Impuls $\hbar k$ und die Energie ΔU an das Plasma ab.

Wenn der Impuls p des Elektrons vor dem Stoß groß ist gegen $\hbar k$ (z.B. 30 kV-Elektronen) und das Elektron beim Stoß um den Winkel ϑ abgelenkt wird, so erhält man aus (3) nach Energie- und Impulssatz:

$$\hbar k = \sqrt{\vartheta^2 + \frac{m^2 \Delta U^2}{p^4}}\, p \approx p\vartheta \quad \text{für} \quad \vartheta > 10^{-3}. \tag{4}$$

Setzt man dies in (3) ein und bezeichnet die Energie des einfallenden Elektrons $\frac{p^2}{2m}$ mit U, so erhält man für die Abhängigkeit der Größe des Energieverlustes vom Streuwinkel:

$$\Delta U = \Delta U_0 + \frac{2U}{\Delta U_0}\bar{\varepsilon}\vartheta^2 = \Delta U_0 + A\vartheta^2. \tag{5}$$

Da die Wellenlänge λ der Plasmaschwingung durch den mittleren Abstand der freien Elektronen des Kristalls nach unten begrenzt ist, ergibt sich aus der Theorie für die Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Plasmaschwingung eine obere Grenze $k_{\max}$ mit deren Hilfe man aus (4) einen maximal möglichen Streuwinkel $\vartheta_{\max}$ erhält.

Auf die Größe des Verlustes hat infolge der Änderung von n bei thermischer Ausdehnung auch die Temperatur des Kristalls einen Einfluß. Bezeichnet ΔU^0 die Größe des Verlustes bei der Temperatur T_0, ΔU^T die Größe bei $T_0 + \Delta T$ und α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, so erhält man aus (1) durch Entwickeln der Wurzel:

$$\Delta U^T = \Delta U^0 (1 - \tfrac{3}{2}\alpha\Delta T) = \Delta U^0 - B\Delta T. \tag{6}$$

In der nachstehenden Tabelle sind die hier vorkommenden Konstanten für Al und $U = 30$ kV angegeben.

---

[11] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik (GEIGER, SCHEEL), 2. Aufl., Bd. XXIV, Teil 2, S. 337 u. 347.

Tabelle einiger Konstanten für Al ($U = 30\ kV$)

n	ω_p	ΔU_0	A	k_{max}
$1{,}81 \cdot 10^{23}\ cm^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{16}\ sec^{-1}$	16,0 eV	($\Delta U_0 = 15$ eV) $2{,}8 \cdot 10^4$ eV	$9 \cdot 10^7\ cm^{-1}$

ϑ_{max}	α	B	$\bar{\varepsilon}$
$11 \cdot 10^{-3}$	(0—300° C) $2{,}56 \cdot 10^{-5}\ Grad^{-1}$	($\Delta U_0 = 15$ eV) $5{,}75 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad	7,1 eV

Um die Gln. (5) und (6) experimentell zu prüfen, sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden,

1. ob und in welcher Weise sich der 15 eV- bzw. 16 eV-Energieverlust von Aluminium bzw. Germanium ändert, wenn sich das Objekt auf erhöhter Temperatur befindet,

2. wie Form, Lage und Intensität der Energieverteilung der Elektronen, die einen Energieverlust erlitten haben, sich in einem Winkelbereich bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ verändern.

Zur Durchführung der Messungen wurde die im hiesigen Institut von HABERSTROH entwickelte Gegenfeldanordnung[5,6] mit kleinen Änderungen benutzt: Aus dem mit einer Fernfokuskathode[12] erzeugten Elektronenstrahl wird vor dem Objekt ein Bündel von 50 μ Durchmesser ausgeblendet. Die durch das Objekt getretenen Elektronen laufen in einen etwa auf Kathodenpotential liegenden Auffänger; durch Messung des Auffängerstromes bei kontinuierlicher Veränderung des Auffängerpotentials kann dann die integrale Energieverteilung der Elektronen gemessen werden.

Damit zur Vermeidung zu großer Objektbelastung die Strahlstromstärke möglichst weit herabgesetzt werden kann, wird der Auffängerstrom durch einen Gleichstromverstärker (Grenzfrequenz 3 Hz) etwa $5 \cdot 10^5$fach verstärkt und dann auf ein Spiegelgalvanometer (Schwingungsdauer 1,5 sec) gegeben, das wegen der Störeffekte des Verstärkers bei einer Empfindlichkeit von $1{,}5 \cdot 10^8$ mm/Amp · m betrieben wird.

Die Gegenspannung und der Auffängerstrom werden photographisch registriert.

II. Allgemeines über die Auswertung der Messungen

Die Messungen mit der Gegenfeldmethode liefern die integrale Energieverteilung der Elektronen nach Durchtritt durch die Folie. Durch Differentiation erhält man daraus ein Spektrum, das bei nicht zu dicker Folie aus diskreten, mehr oder weniger breiten „Linien" besteht (siehe z. B. Fig. 1). (Im folgenden sollen die differentiellen Energieverteilungen der

[12] STEIGERWALD, K. H.: Optik 5, 469 (1949).

Elektronen, die keinen bzw. einen charakteristischen Energieverlust erlitten haben, „elastische" bzw. „unelastische Verteilung" genannt werden.)

Als Größe des Energieverlustes wird im allgemeinen der Abstand zwischen den Maxima dieser Verteilungen angegeben. Bei sehr schmaler elastischer Verteilung entspricht diese Definition dem häufigsten Energieverlust.

In unserem Falle erscheint es insbesondere bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Energieverlustes sinnvoller, statt dessen den mittleren Energieverlust zu betrachten, der vor allem den Vorteil hat, eine aus dem gesamten Verlauf der Energieverteilungen gewonnene Aussage darzustellen und daher genauer zu bestimmen ist als das Maximum. Außerdem ist der mittlere Verlust unabhängig von der Energieverteilung der eingeschossenen Elektronen, und schließlich ist er aus unseren Messungen ohne die mühsame numerische Differentiation der Meßkurven zu gewinnen.

Ist $f(U)\,dU$ die differentielle unelastische Energieverteilung bei monochromatischer eingeschossener Strahlung der Intensität 1 und der Energie U_0, so ist der mittlere Verlust ΔU definiert durch

$$\Delta U = U_0 - \frac{\int U f(U)\,dU}{\int f(U)\,dU}.$$

Schießt man dagegen ein Spektrum $g(U)\,dU$ ein, so erhält man eine unelastische Verteilung

$$h(U)\,dU = dU \int g(V)\, f\big(U - (V - U_0)\big)\,dV,$$

und für den mittleren Verlust ergibt sich:

$$\Delta U = \frac{\int U \cdot g(U)\,dU}{\int g(U)\,dU} - \frac{\int U\, h(U)\,dU}{\int h(U)\,dU} = \overline{U}_g - \overline{U}_h. \tag{7}$$

Eine einfache Rechnung zeigt, daß dieser Wert unabhängig von $g(U)$ ist. Verändert man also die Energieverteilung der eingeschossenen Elektronen, so wird die unelastische Verteilung zwar auch geändert, aber so, daß der Abstand der Mittelwerte beider Verteilungen konstant bleibt.

Wir bezeichnen die Energiewerte, bei denen $g(U)$ und $h(U)$ auf 0 abgefallen sind, mit U_1, U_2, U_3, U_4. Da nun aus unseren Messungen die Verteilungen $G(U) = \int_{U_1}^{U} g(V)\,dV$ und $H(U) = \int_{U_3}^{U} h(V)\,dV$ bekannt sind, ist es zweckmäßig, die Integrale der Gl. (7) durch partielle Integration umzuformen. Man erhält dann:

$$\left.\begin{aligned} \overline{U}_g &= \frac{1}{G(U_2) - G(U_1)} \left\{ U_2\, G(U_2) - U_1\, G(U_1) - \int_{U_1}^{U_2} G(V)\,dV \right\}, \\ \overline{U}_h &= \frac{1}{H(U_4) - H(U_3)} \left\{ U_4\, H(U_4) - U_3\, H(U_3) - \int_{U_3}^{U_4} H(V)\,dV \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die beiden ersten Summanden dieser Gleichungen sind nun auf einem Meßtisch leicht zu bestimmen und auch das Integral erhält man ziemlich einfach: da nämlich bei unseren Messungen mit Hilfe eines Getriebemotors und eines Potentiometers die Gegenspannung zeitlich linear verändert wurde, sind

$$\int_{U_1}^{U_2} G(V)\,dV \qquad \text{bzw.} \qquad \int_{U_3}^{U_4} H(V)\,dV$$

den Flächen unter der Registrierkurve proportional, und diese sind mit einem Planimeter leicht zu messen.

Eine mögliche Fehlerquelle bei der Energiemessung mit der Gegenfeldmethode liegt darin, daß infolge schrägen Eintritts der Elektronen in das Gegenfeld nur eine Komponente der Energie gemessen wird. Da dieser Fehler bei Untersuchung divergenter Elektronenbündel besonders bei den Randstrahlen wirksam wird, erscheinen die gemessenen Energieverteilungen breiter als die wahren. Experimentell und rechnerisch konnte gezeigt werden[13], daß der Einfluß des Neigungswinkels eines Elektronenstrahls gegen die Apparaturachse auf die Fehlmessung der Energie bei unserem Gegenfeld um mehr als eine Größenordnung größer als in einem ebenen Feld ist. Deshalb darf zu Experimenten, bei denen es auf Genauigkeit der Energiemessung ankommt, nur der achsennahe Teil des Gegenfeldes benutzt werden. Das wird erreicht durch eine geeignete Blende vor dem Gegenfeld.

Da die Blende aus Intensitätsgründen nicht beliebig klein gewählt werden darf, ist jedoch bei allen Experimenten mit einer gewissen Verbreiterung der Energieverteilungen zu rechnen. Diese Verbreiterung wechselte — wahrscheinlich infolge geringer Justierunterschiede — von Experiment zu Experiment. Aus vielen Messungen konnte der Einfluß der Verbreiterungen auf den berechneten Wert ΔU des mittleren Verlustes ermittelt und dieser auf denjenigen mittleren Verlust korrigiert werden, der sich bei unverfälschter Messung der elastischen Verteilung ergeben würde.

III. Messung der Temperaturabhängigkeit und Ergebnisse

Zur Erhöhung der Temperatur des Objektes wurde dieses in einer Bohrung eines zum Strahl koaxialen Cu-Zylinders befestigt, der durch eine bifilare Heizwicklung mit Wechselstrom geheizt werden konnte. Die Messung der Temperatur des Cu-Zylinders geschah mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement in einer zweiten Bohrung. Der Zusammenhang zwischen Folientemperatur und Thermospannung wurde mit Hilfe einer Au Cu_3-Folie bei deren Umwandlungstemperatur (388° C)[14] bestimmt und im Bereich zwischen 0 und 400° C als linear angenommen.

Durch Aufteilung des gesamten interessierenden Gegenspannungsbereiches von etwa 25 V in zwei Bereiche, die nacheinander durchfahren werden konnten, wurde eine Spannungsablesegenauigkeit von 10^{-2} V

[13] Meyer, G.: Messungen der Abhängigkeit der charakteristischen Energieverluste mittelschneller Elektronen beim Durchgang durch dünne Metallfolien von Folientemperatur und Streuwinkel. Diplomarbeit, Hamburg 1956.

[14] Raether, H.: Z. angew. Phys. **4**, 53 (1952).

erreicht. — Der Primärstrahl hatte eine Divergenz von $8 \cdot 10^{-4}$, während vor dem Gegenfeld ein Bündel von $2 \cdot 10^{-3}$ entsprechend einem Raumwinkel von $\pi \cdot 10^{-6}$ ausgeblendet wurde, um genügend viele unelastisch gestreute Elektronen zu erfassen.

Die Messungen wurden an einer in üblicher Weise durch Aufdampfen hergestellten Al-Folie bei 30 kV in folgender Weise durchgeführt: Zunächst wurde das Spektrum bei Zimmertemperatur registriert, dann der Ofen geheizt, der Heizstrom ausgeschaltet und während der folgenden Zeit, in der die Ofentemperatur sich nur wenig änderte, wieder das

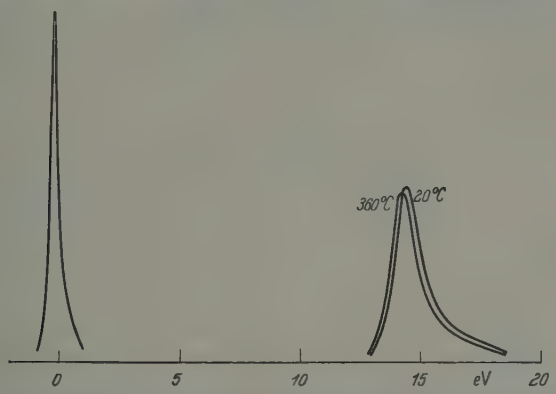


Fig. 1. Numerisch differenzierte Energiespektren einer polykristallinen Al-Folie bei 20° bzw. 360° Folientemperatur. Abszisse: Energieverlust, Ordinate: Häufigkeit der Elektronen in willkürlichen Einheiten

Spektrum aufgenommen. Auf diese Weise wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 400° C rund 100 Meßkurven erhalten.

Fig. 1 zeigt als Beispiel numerisch differenzierte Spektren bei 20 und 360° C. Man erkennt daran, daß bei höheren Temperaturen die unelastische Verteilung gleiche Form und Intensität behält und sich zu etwas kleineren Verlusten verschiebt.

Zur weiteren quantitativen Auswertung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren aus allen Kurven der mittlere Verlust bestimmt und auf den Wert bei unverfälschter elastischer Verteilung korrigiert. Der Mittelwert der so bei einer Folientemperatur erhaltenen Werte ΔU und sein Fehler wurden in das Diagramm Fig. 2 eingetragen*.

Es wurde angenommen, daß der Zusammenhang Energieverlust-Folientemperatur als linear angesehen werden kann und durch Ausgleichsrechnung die in Fig. 2 eingezeichnete Gerade bestimmt.

Bei der Ausgleichsrechnung wurden die einzelnen Meßpunkte mit einem Gewicht belegt, das umgekehrt proportional zu dem Quadrat des in Fig. 2 eingezeichneten

* Einzelheiten der Auswertung, insbesondere über den Einfluß der Breite der Verteilungen auf den Mittelwert siehe [13].

Fehlers ist. Die Genauigkeit der Steigung der Geraden läßt sich aus den Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden unter der Annahme berechnen, daß bei jeder Temperatur die Meßwerte normal und mit dem gleichen Streuungsmaß um den wahren Wert verteilt sind[15].

Man erhält daraus für die Abnahme des Energieverlustes mit der Temperatur die Proportionalitätskonstante

$$B_{\mathrm{Al}} = (5{,}8 \pm 0{,}7)\, 10^{-4}\,\mathrm{Volt/Grad}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Plasmatheorie berechneten Wert [siehe Gl. (6) und Tabelle S. 64].

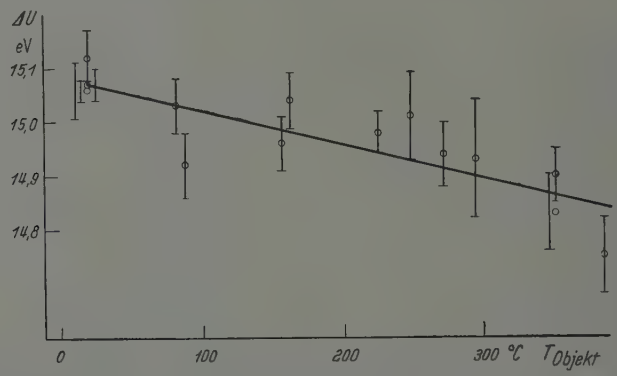


Fig. 2. Abhängigkeit des mittleren Energieverlustes ΔU von Al von der Objekttemperatur T_{Objekt}. Meßpunkte mit Fehlerangabe und die daraus durch Ausgleichsrechnung gefundene Gerade

Die gleichen Messungen wurden auch an Ge durchgeführt. Dabei zeigte sich kein meßbarer Effekt. Da wegen der größeren Breite der unelastischen Energieverteilung[6] die Meßgenauigkeit geringer ist, kommt man nach Abschätzung der Fehlermöglichkeiten zu der Aussage, daß $B_{\mathrm{Ge}} < 5 \cdot 10^{-4}$ V/Grad sein muß, während aus der Plasmatheorie der damit vereinbare Wert $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ folgen würde.

IV. Messung der Winkelabhängigkeit, Ergebnisse und ihre Deutung

Im Rahmen der experimentellen Prüfung der Plasmatheorie war es weiterhin interessant, zu untersuchen, ob und wie die Größe des Energieverlustes vom Streuwinkel abhängt. Die Behauptung der Theorie [siehe Gl. (5), S. 63] ist zwar schon bestätigt worden[3], jedoch erschien es wünschenswert, die gleiche Untersuchung auch mit unserer andersgearteten Meßmethode durchzuführen und dabei etwas genauere Aussagen über Form und Intensität des Energiespektrums von Al unter Streuwinkeln bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ zu gewinnen.

---

[15] Cramèr, H.: Mathematical Methods of Statistics, Almquist u. Wiksells akademiska Handböcker 1946, S. 549.

Um die für diese Messungen benötigten Strahlstromstärken zu erzielen, wurde die Divergenz des Primärstrahls auf $2 \cdot 10^{-3}$ erhöht; dabei mußte dann eine größere scheinbare Breite der Energieverteilung in Kauf genommen werden.

Die Messung unter verschiedenen Streuwinkeln erfolgte durch Schwenken des Primärstrahls um das Objekt. Der Neigungswinkel des Primärstrahls gegen die Apparaturachse wurde auf einer Teilung abgelesen, die in einen Leuchtschirm geritzt war; auf diesem wurde außerdem das Interferenzbild kontrolliert.

Auf diese Weise wurde bei 30 kV die Energieverteilung der Elektronen bestimmt, die unter verschiedenen Streuwinkeln in einem Raumwinkel $10^{-6} \cdot \pi$ beobachtet werden. Dabei mußte zur Messung unter den größeren Winkeln die Stromstärke des Primärstrahls erhöht werden.

Alle fünf Meßreihen der Winkelabhängigkeit, die an verschiedenen Stellen der gleichen Al-Folie in verschiedenen Bereichen des Interferenzbildes durchgeführt wurden, liefern das gleiche Ergebnis. Fig. 3 zeigt die schon numerisch differenzierten Energieverteilungen einer solchen Meßreihe, bei denen die Ordinaten auf gleiche Intensität des Primärstrahls bezogen sind.

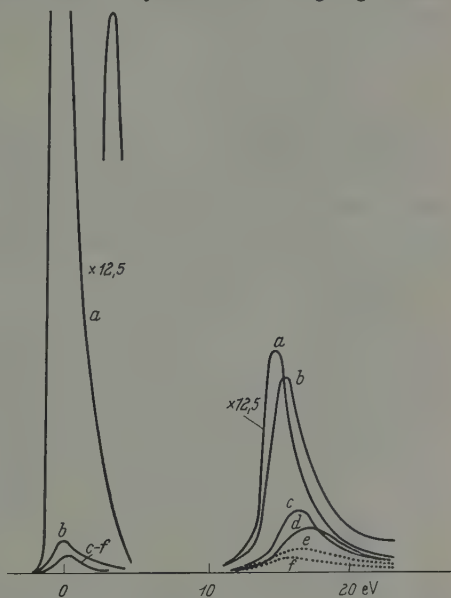


Fig. 3. Aus Messungen unter verschiedenen Streuwinkeln ϑ erhaltene differentielle Energieverteilungen von Al bei 30 kV. Abszisse: Energieverlust, Ordinate: Intensität in willkürlichen Einheiten. *a*) $\vartheta = 0$; *b*) $\vartheta = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$; *c*) $\vartheta = 7{,}4 \cdot 10^{-3}$; *d*) $\vartheta = 11{,}1 \cdot 10^{-3}$; *e*) $\vartheta = 14{,}9 \cdot 10^{-3}$; *f*) $\vartheta = 18{,}6 \cdot 10^{-3}$. Die Verteilungen *a*) sind mit 12,5 zu multiplizieren, um die wahren Intensitätsverhältnisse zu erhalten. Aus Maßstabsgründen ist das Maximum der elastischen Verteilung *a*) versetzt gezeichnet

Der Vergleich der Verteilungen untereinander wird noch einfacher, wenn man sie — elastische und unelastische getrennt — auf gleiche Fläche normiert (Fig. 4). Dann sieht man folgendes: Die Maxima der unelastischen Verteilungen rücken mit wachsendem Winkel bis zu $\vartheta = 11 \cdot 10^{-3}$ zu größeren Verlustwerten hin; außerdem werden die Kurven immer breiter und dabei wächst rechts vom Maximum der „Untergrund" relativ zur Linienhöhe an. Es ist deshalb nicht möglich, ein genau definiertes Maß für die Größe des Verlustes anzugeben; beschränkt man sich auf die Verschiebung des Maximums, so bekommt

man unterhalb $\vartheta = 11 \cdot 10^{-3}$ ähnliche Aussagen wie die Plasmatheorie [Fig. 5, siehe Gl. (5), S. 63]. Bei den außerhalb $11 \cdot 10^{-3}$ gemessenen Verteilungen rückt das Maximum jedoch wieder zurück.

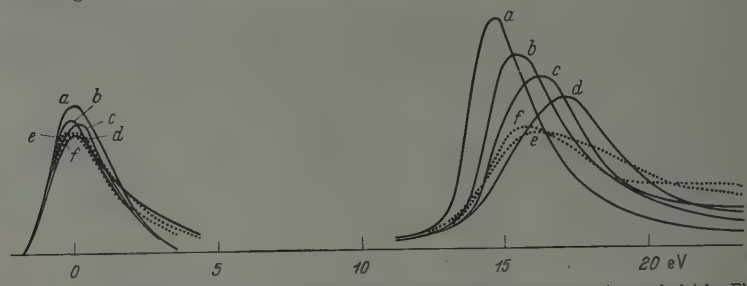


Fig. 4. Kurven der Fig. 3, elastische und unelastische Verteilungen jeweils normiert auf gleiche Fläche; die Größe dieser Flächen wurde willkürlich gewählt. *a* bis *f* wie Fig. 3

Dafür kann mit Hilfe der Plasmatheorie folgende Deutung gegeben werden: In der Folie können der sog. elastische und der unelastische Streuprozeß stattfinden. Die Fig. 6 zeigt die Gesamtintensität (Fläche) der Energieverteilungen der Fig. 3; daraus sieht man, daß bei beiden

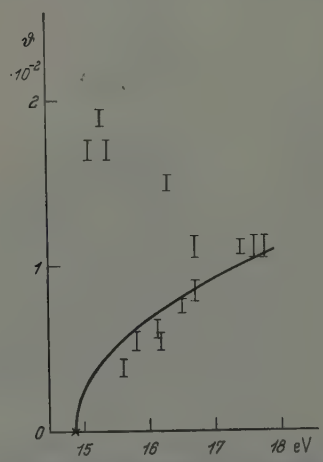


Fig. 5. Lage des Maximums der unelastischen Verteilung bei Beobachtung unter verschiedenen Streuwinkeln ϑ, verglichen mit der theoretischen Kurve

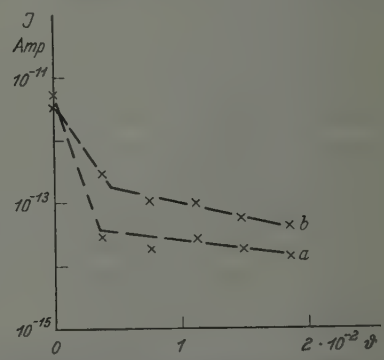


Fig. 6. Die in einen Raumwinkel $\pi \cdot 10^{-6}$ unter dem Winkel ϑ elastisch (*a*) bzw. unelastisch (*b*) gestreute Intensität in Ampère, entnommen aus Fig. 3. Die Folie wurde mit 10^{-8} Amp beschossen

Prozessen die in ein Raumwinkelelement gestreute Intensität mit wachsendem Streuwinkel zunächst schnell, später langsamer abnimmt. Danach sind Elektronen, die beim elastischen oder unelastischen Streuprozeß Richtungsänderungen von mehr als $3 \cdot 10^{-3}$ erfahren haben, etwa 100 bzw. 10mal so selten, wie die unter $\vartheta = 0$ gestreuten. Daher kommen Elektronen, die nacheinander bei beiden Prozessen eine Ablenkung um mehr als $3 \cdot 10^{-3}$ erlitten haben, viel seltener vor als solche, bei denen die

gleiche Gesamtablenkung von nur einem der beiden Prozesse herrührt. Aus diesem Grunde sind bei Streuwinkeln oberhalb $6 \cdot 10^{-3}$ vor allem folgende zwei „Arten" von unelastisch gestreuten Elektronen zu finden:

1. Man beobachtet solche, die ihre Energie- und Winkeländerung dem unelastischen Stoß verdanken; diese zeigen einerseits die von der Plasmatheorie vorausgesagte Winkelabhängigkeit des Energieverlustes, andererseits eine Abnahme der Intensität mit wachsendem Streuwinkel. Bei $\vartheta = \vartheta_{max}$ soll ihre Intensität auf 0 abgefallen sein, da dies der maximal mögliche Streuwinkel ist.

2. Man beobachtet Elektronen, die bei dem elastischen Streuvorgang ihre gesamte Richtungsänderung erfahren und beim unelastischen nur Energie ohne Richtungsänderung verloren haben. Ihr Energieverlust hat die Größe des unter $\vartheta = 0$ gemessenen und sie kommen im ganzen hier betrachteten Winkelbereich (oberhalb $6 \cdot 10^{-3}$) mit gleicher Häufigkeit vor, da dort auch die elastische Streuintensität kaum vom Winkel abhängt.

Die Kurven *a* bis *d* der Fig. 3 zeigen nun praktisch rein die Energieverteilung der Elektronen, die auf dem ersten Wege entstanden sind, da diese in den inneren Winkelbereichen die überwiegende Häufigkeit besitzen. Kurve *e* entsteht durch Überlagerung der Elektronen beider „Entstehungsarten" mit etwa gleicher Häufigkeit und Kurve *f* ist wegen $\vartheta > \vartheta_{max}$ die Energieverteilung allein der Elektronen der zweiten Entstehungsart, d.h. derjenigen, die die Winkelablenkung nur dem elastischen Prozeß verdanken*.

Auf Grund dieser Überlegung wird der maximale Streuwinkel in einiger Übereinstimmung mit der Theorie (s. Tabelle, S. 64) und im Einklang mit den Messungen von WATANABE[3] aus Fig. 5 bei 30 kV zu 1,5 bis $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ bestimmt.

Der von der Theorie geforderte Zusammenhang zwischen Streuwinkel und Energieverlust wird also durch die beschriebenen Experimente für den 15 eV-Verlust von Al bestätigt. Das kann als eine wesentliche Stütze der Plasmatheorie angesehen werden.

Diese Untersuchungen wurden im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg durchgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich herzlich für die Anregung und Unterstützung der Arbeit.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte freundlicherweise mehrere Meßgeräte zur Verfügung.

* Mit dieser Vorstellung stimmt auch die Intensität der Kurve *f* überein, da die Dicke der untersuchten Schicht mit 1500 Å etwa das dreifache der in [4] angegebenen freien Weglänge beträgt.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 72—92 (1957)

Aus der Hamburger Sternwarte

Nichtstatische kugelsymmetrische Lösungen der Vakuumfeldgleichungen in der erweiterten Gravitationstheorie[1]

Von

E. Schücking

(Eingegangen am 17. Dezember 1956)

Es wird gezeigt, daß in der erweiterten Gravitationstheorie ein Analogon des Birkhoffschen Satzes der Allgemeinen Relativitätstheorie existiert. Wenn der Gradient von $\varkappa$ auf dem Lichtkegel liegt, löst nur die Schwarzschild-Metrik die Jordanchen Vakuumfeldgleichungen im kugelsymmetrischen Fall. Für bestimmte spezielle Ansätze des Linienelementes werden sodann neue Lösungen der Jordanschen Gleichungen angegeben.

Die Jordansche Gravitationstheorie wird in der Folge als bekannt vorausgesetzt. Eine umfassende Darstellung dieser Theorie findet man in J[1]. Die hier benutzten Bezeichnungen sind — wenn nichts anderes bemerkt ist — dieselben wie in J §33.

§ 1

Für das vierdimensionale Linienelement

$$ds^2 = e^{\nu(r,t)}\,dt^2 - e^{\lambda(r,t)}\,dr^2 - r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,d\varphi^2) \tag{1}$$

mit der Gravitationsinvarianten

$$\varkappa = \varkappa(r,t) \tag{2}$$

lauten die Jordanschen Vakuumfeldgleichungen[2]

$$1 + \frac{r}{2}(\nu' - \lambda') + \frac{\varkappa'}{\varkappa} = e^{\lambda}, \tag{3}$$

$$\ddot{\varkappa} - \frac{1}{2}(\dot{\nu} - \dot{\lambda})\dot{\varkappa} = e^{\nu-\lambda}\left[\varkappa'' + \varkappa'\left(\frac{2}{r} + \frac{\nu' - \lambda'}{2}\right)\right], \tag{4}$$

$$\dot{\lambda}\left(\frac{1}{r} + \frac{\varkappa'}{2\varkappa}\right) = \frac{\dot{\varkappa}'}{\varkappa} - \frac{\dot{\varkappa}}{\varkappa}\left(\frac{\nu'}{2} + \zeta\frac{\varkappa'}{\varkappa}\right), \tag{5}$$

---

[1] Hamburger Dissertation (gekürzt). Ein anderer Teil des Inhalts dieser Dissertation wurde schon in dem Buche P. Jordan, Schwerkraft und Weltall, 2. Aufl., Braunschweig 1955, referiert. Dieses Buch wird in der Folge als „J" zitiert.

[2] Vgl. J Gl. (5), §29, Gln. (11) bis (13), §33. Der Punkt bedeutet partielle Ableitung nach t, der Strich partielle Ableitung nach r.

$$\frac{\dot{\varkappa}}{\varkappa}\left(\dot{\lambda}+\zeta\frac{\dot{\varkappa}}{\varkappa}\right)=-e^{\nu-\lambda}\left[\frac{\lambda'+\nu'}{r}-2\frac{\varkappa''}{\varkappa}-2\frac{\varkappa'}{r\varkappa}+\frac{\varkappa'\lambda'}{\varkappa}+\zeta\frac{\varkappa'^2}{\varkappa^2}\right], \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned}\ddot{\lambda}+\frac{1}{2}\dot{\lambda}^2-\frac{1}{2}\dot{\lambda}\dot{\nu}-\zeta\frac{\dot{\varkappa}^2}{\varkappa^2}\\ =-e^{\nu-\lambda}\left[-\nu''+\frac{\nu'}{2}(\lambda'-\nu')-\frac{\nu'-\lambda'}{r}+\frac{2\varkappa'}{r\varkappa}+\zeta\frac{\varkappa'^2}{\varkappa^2}\right].\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Wenn $\varkappa$ konstant ist, reduziert sich dieses System auf die Einsteinschen Vakuumfeldgleichungen im kugelsymmetrischen Fall. Von G. Birkhoff wurde gezeigt, daß jede kugelsymmetrische Lösung der Einsteinschen Vakuumfeldgleichungen statisch ist, d.h., daß

$$\dot{\lambda}=\dot{\nu}'=0 \tag{8}$$

gilt. Diese Tatsache wird als Birkhoffscher Satz bezeichnet. Im Fall der Jordanschen Theorie gilt ein analoges Theorem:

Wenn $\dot{\varkappa}=0$ ist, so besitzt das System (3) bis (7) nur statische Lösungen, es gilt dann also (8).

Mit $\dot{\varkappa}=0$ folgt nämlich aus (5) entweder

$$\text{Fall 1:}\quad \dot{\lambda}=0 \tag{9}$$

oder

$$\text{Fall 2:}\quad \varkappa=\frac{\varkappa_0}{r^2},\quad \varkappa_0=\text{const}. \tag{10}$$

Im Falle 1 folgt durch partielle Differentiation von (3) nach t sofort

$$\dot{\nu}'=0. \tag{11}$$

Im Falle 2 folgt aus (4)

$$\nu'-\lambda'=\frac{2}{r}. \tag{12}$$

Setzt man das in (3) ein, kommt

$$e^{\lambda}=0. \tag{13}$$

Im Falle 2 ergibt sich also keine Lösung. Damit ist der behauptete Satz bewiesen. Um nichtstatische Lösungen der Jordanschen Vakuumfeldgleichungen zu erhalten, muß man also $\dot{\varkappa}\neq 0$ voraussetzen.

§ 2

In diesem Abschnitt soll der Sonderfall behandelt werden, wo der Gradient von $\varkappa$ auf dem Lichtkegel liegt, wo also

$$\varkappa_{|j}\varkappa^{|j}=0 \tag{1}$$

ist. In diesem Fall lauten die Feldgleichungen im konformen Bildraum[3] mit den Abkürzungen

$$\zeta - \tfrac{3}{2} = \alpha, \quad u = \ln \varkappa, \quad x = \ln r, \quad \lambda' = \frac{\partial \lambda}{\partial x}, \quad \text{usw.} \tag{2}$$

$$-\tfrac{1}{2}(\lambda' + \nu')\, e^{\nu - \lambda - 2x} - e^{\nu} P_2^2 = \alpha \dot{u}^2, \tag{3}$$

$$-\dot{\lambda} = \alpha \dot{u} u', \tag{4}$$

$$-\tfrac{1}{2}(\lambda' + \nu') + e^{\lambda + 2x} P_2^2 = \alpha u'^2, \tag{5}$$

$$1 + \tfrac{1}{2}(\nu' - \lambda') = e^{\lambda}, \tag{6}$$

$$P_2^2 = e^{-\lambda - 2x}\left(\frac{\nu''}{2} - \frac{\lambda'\nu'}{4} + \frac{\nu'^2}{4} - \frac{\lambda'}{2}\right) - e^{-\nu}\left(\frac{\ddot{\lambda}}{2} + \frac{\dot{\lambda}^2}{4} - \frac{\dot{\lambda}\dot{\nu}}{4}\right). \tag{7}$$

Jetzt muß aber wegen (1) gelten

$$\alpha \dot{u}^2 e^{-\nu} - \alpha u'^2 e^{-\lambda} = 0. \tag{8}$$

Dann folgt aus (3), (5) und (8) sogleich, daß

$$P_2^2 = 0 \tag{9}$$

ist.

Die Gleichungen lauten jetzt folglich

$$-e^{\nu - \lambda - 2x}\left(\frac{\lambda' + \nu'}{2}\right) = \alpha \dot{u}^2, \tag{10}$$

$$-\dot{\lambda} = \alpha \dot{u} u', \tag{11}$$

$$-\frac{\lambda' + \nu'}{2} = \alpha u'^2, \tag{12}$$

$$1 + \tfrac{1}{2}(\nu' - \lambda') = e^{\lambda}, \tag{13}$$

$$\left(\frac{\nu''}{2} - \frac{\lambda'\nu'}{4} + \frac{\nu'^2}{4} - \frac{\lambda'}{2}\right) e^{\nu - \lambda - 2x} = \frac{\ddot{\lambda}}{2} + \frac{\dot{\lambda}^2}{4} - \frac{\dot{\lambda}\dot{\nu}}{4}. \tag{14}$$

Aus (10) und (12) folgt

$$\dot{u} = \varepsilon_1 e^{\frac{\nu - \lambda}{2} - x} \sqrt{-\frac{\lambda' + \nu'}{2\alpha}}, \tag{15}$$

$$u' = \varepsilon_2 \sqrt{-\frac{\lambda' + \nu'}{2\alpha}}. \tag{16}$$

ε_1 und ε_2 haben die Werte $+1$ oder -1. Die beiden Wurzeln seien positiv gewählt. Differentiation von (15) nach x und von (16) nach t

[3] Vgl. J S. 219, Gln. (29) bis (33).

ergibt die Integrabilitätsbedingung

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_1 e^{\frac{\nu-\lambda}{2}-x}\left\{\frac{-\frac{1}{2\alpha}(\lambda''+\nu'')}{2\sqrt{-\frac{1}{2\alpha}(\lambda'+\nu')}}+\left(\frac{\nu'-\lambda'}{2}-1\right)\sqrt{-\frac{1}{2\alpha}(\lambda'+\nu')}\right\}\\ =\varepsilon_2\frac{-\frac{1}{2\alpha}(\dot{\lambda}'+\dot{\nu}')}{2\sqrt{-\frac{1}{2\alpha}(\lambda'+\nu')}}\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

oder nach Multiplikation mit

$$-4\alpha\,\varepsilon_1\sqrt{-\frac{1}{2\alpha}(\lambda'+\nu')}$$

$$e^{\frac{\nu-\lambda}{2}-x}\left[\lambda''+\nu''+(\nu'-\lambda'-2)(\nu'+\lambda')\right]=\varepsilon_1\,\varepsilon_2(\dot{\lambda}'+\dot{\nu}').\quad(18)$$

Aus (11), (15) und (16) folgt nach Multiplikation mit

$$-2e^{x+\frac{\lambda-\nu}{2}}$$

$$2\dot{\lambda}\,e^{x+\frac{\lambda-\nu}{2}}=\varepsilon_1\,\varepsilon_2(\lambda'+\nu').\quad(19)$$

Durch Differentiation nach t folgt daraus

$$4e^{x+\frac{\lambda-\nu}{2}}\left(\frac{\ddot{\lambda}}{2}+\frac{\dot{\lambda}^2}{4}+\frac{\dot{\lambda}\dot{\nu}}{4}\right)=\varepsilon_1\,\varepsilon_2(\dot{\lambda}'+\dot{\nu}').\quad(20)$$

Aus (14), (18) und (20) erhält man sodann

$$2\nu''-\lambda'\nu'+\nu'^2-2\lambda'=\lambda''+\nu''+(\nu'-\lambda'-2)(\nu'+\lambda').\quad(21)$$

Gl. (21) läßt sich schreiben

$$\nu''-\lambda''+2(\nu'-\lambda')+\lambda'\left[2-(\nu'-\lambda')\right]=0.\quad(22)$$

Aus (13) folgt durch Differentiation nach x

$$\nu''-\lambda''=\lambda'(2+\nu'-\lambda').\quad(23)$$

Setzt man das in (22) ein, erhält man

$$\nu'+\lambda'=0.\quad(24)$$

Aus (10) bis (14) erhält man wegen (24) also nur die Schwarzschildsche Lösung. Damit ist der Sonderfall geklärt.

In den beiden folgenden Abschnitten sollen nun noch spezielle kugelsymmetrische nichtstatische Lösungen mitgeteilt werden, die im Urraum aufgefunden wurden. Ein abschließender Abschnitt formuliert dann Beziehungen zwischen diesen Lösungstypen.

§ 3. Homogene Lösungen

Mit dem speziellen homogenen Ansatz

$$\nu = \nu(x), \quad \lambda = \lambda(x), \quad \varkappa = e^{u(x)}, \quad x = \ln \frac{r}{t}, \quad \bar{u} = \frac{du}{dx}, \quad \text{usw.} \tag{1}$$

lauten die Vakuumfeldgleichungen

$$1 + \tfrac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda}) + \bar{u} = e^{\lambda}, \tag{2}$$

$$\bar{\bar{u}} + \bar{u} + \bar{u}^2 - \bar{u}\frac{\bar{\nu} - \bar{\lambda}}{2} = e^{\nu-\lambda-2x}\left[\bar{\bar{u}} + \bar{u}^2 + \bar{u}\left(1 + \frac{\bar{\nu} - \bar{\lambda}}{2}\right)\right], \tag{3}$$

$$-\bar{\lambda}\left(1 + \frac{\bar{u}}{2}\right) = -\bar{\bar{u}} + (\zeta - 1)\bar{u}^2 + \bar{\nu}\frac{\bar{u}}{2}, \tag{4}$$

$$\bar{u}(\bar{\lambda} + \zeta\bar{u}) = -e^{\nu-\lambda-2x}[\bar{\lambda} + \bar{\nu} - 2\bar{\bar{u}} + \bar{\lambda}\bar{u} + (\zeta - 2)\bar{u}^2], \tag{5}$$

$$\left.\begin{aligned} &\bar{\bar{\lambda}} + \bar{\lambda}\left(1 + \frac{\bar{\lambda} - \bar{\nu}}{2}\right) - \zeta\bar{u}^2 \\ &= -e^{\nu-\lambda-2x}\left[-\bar{\bar{\nu}} + \frac{\bar{\nu}}{2}(\bar{\lambda} - \bar{\nu}) + \bar{\lambda} + 2\bar{u} + \zeta\bar{u}^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Multipliziert man (3) und (6) mit

$$\bar{\lambda} + \bar{\nu} - 2\bar{\bar{u}} + \bar{\lambda}\bar{u} + (\zeta - 2)\bar{u}^2,$$

vereinfachen sich diese Gleichungen auf Grund von (5). Man erhält für das System nun

$$1 + \tfrac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda}) + \bar{u} = e^{\lambda}, \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} &\{\bar{\bar{u}} + \bar{u}^2 + \bar{u}[1 - \tfrac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda})]\}\{\bar{\lambda} + \bar{u} - 2\bar{\bar{u}} + \bar{\lambda}\bar{u} + (\zeta - 2)\bar{u}^2\} \\ &= -\bar{u}(\bar{\lambda} + \zeta\bar{u})\{\bar{u} + u^2 + \bar{u}[1 + \tfrac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda})]\}, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$-\bar{\lambda}\left(1 + \frac{\bar{u}}{2}\right) = -\bar{\bar{u}} + (\zeta - 1)\bar{u}^2 + \bar{\nu}\frac{\bar{u}}{2}, \tag{9}$$

$$\left.\begin{aligned} &\left[\bar{\bar{\lambda}} + \bar{\lambda}\left(1 + \frac{\bar{\lambda} - \bar{\nu}}{2}\right) - \zeta\bar{u}^2\right][\bar{\lambda} + \bar{\nu} - 2\bar{\bar{u}} + \bar{\lambda}\bar{u} + (\zeta - 2)\bar{u}^2] \\ &= \bar{u}(\bar{\lambda} + \zeta\bar{u})\left[-\bar{\bar{\nu}} + \frac{\bar{\nu}}{2}(\bar{\lambda} - \bar{\nu}) + \bar{\lambda} + 2\bar{u} + \zeta\bar{u}^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Hierzu kommt (5).

Addiert man in (8) beiderseits

$$\bar{u}(\bar{\lambda} + \zeta\bar{u})\{\bar{\bar{u}} + \bar{u}^2 + \bar{u}[1 - \tfrac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda})]\},$$

ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} &\{\bar{\bar{u}} + \bar{u}^2 + \bar{u}[1 - \tfrac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda})]\}\{\bar{\lambda} + \bar{\nu} - 2\bar{\bar{u}} - 2\bar{u}^2 + 2\bar{\lambda}\bar{u} + 2\zeta\bar{u}^2\} \\ &= -\bar{u}^2(\bar{\lambda} + \zeta\bar{u})(\bar{\nu} - \bar{\lambda}). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Aus (9) folgt

$$\bar{\bar{u}} + \bar{u}^2 = \bar{\lambda} + \tfrac{1}{2}\bar{u}\left(\bar{\nu} + \bar{\lambda}\right) + \zeta\,\bar{u}^2. \tag{12}$$

Setzt man das in (11) ein, ergibt sich

$$\left.\begin{aligned}&\left[\bar{\lambda} + \zeta\,\bar{u}^2 + \bar{u}\left(1 + \bar{\lambda}\right)\right]\left[\bar{\lambda} + \bar{\nu} - 2\,\bar{\lambda} - \bar{u}\left(\bar{\nu} + \bar{\lambda}\right) + 2\,\bar{\lambda}\,\bar{u}\right]\\ &= -\,\bar{u}^2\left(\bar{\lambda} + \zeta\,\bar{u}\right)\left(\bar{\nu} - \bar{\lambda}\right)\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

oder

$$\left[\bar{\lambda} + \zeta\,\bar{u}^2 + \bar{u} + \bar{u}\,\bar{\lambda}\right]\left[\left(\bar{\nu} - \bar{\lambda}\right)\left(1 - \bar{u}\right)\right] = -\,\bar{u}^2\left(\bar{\lambda} + \zeta\,\bar{u}\right)\left(\bar{\nu} - \bar{\lambda}\right). \tag{14}$$

Es gilt also die „Zentralgleichung"

$$\left(\bar{\nu} - \bar{\lambda}\right)\left[\bar{\lambda} + \bar{u} + (\zeta - 1)\,\bar{u}^2\right] = 0. \tag{15}$$

Fall 1: $\bar{\nu} = \bar{\lambda}$.

Aus (7) folgt dann durch Differentiation

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{\bar{u}}}{1 + \bar{u}}. \tag{16}$$

Damit erhält man aus (12)

$$(\zeta - 1)\,\bar{u}^2 = 0. \tag{17}$$

Für $\bar{u} = 0$ erhält man aus (7) sogleich $\lambda = 0$, also $\bar{\nu} = 0$. Das ist die pseudoeuklidische Welt mit konstantem $\varkappa$.

Für $\bar{u} \neq 0$ muß $\zeta = 1$ sein. (10) lautet dann

$$\left(\bar{\bar{\lambda}} + \bar{\lambda} - \bar{u}^2\right)\left(2\,\bar{\lambda} - 2\,\bar{\bar{u}} + \bar{\lambda}\,\bar{u} - \bar{u}^2\right) + \left(\bar{\bar{\lambda}} - \bar{\lambda} - 2\,\bar{u} - \bar{u}^2\right)\left(\bar{u}\,\bar{\lambda} + \bar{u}^2\right) = 0 \tag{18}$$

oder

$$\left(\bar{\bar{\lambda}} + \bar{\lambda} - \bar{u}^2\right)\left[2\,\bar{\lambda}\left(1 + \bar{u}\right) - 2\,\bar{\bar{u}}\right] = 2\,\bar{u}\left(\bar{u} + \bar{\lambda}\right)^2. \tag{19}$$

Wegen (16) verschwindet der Faktor in der eckigen Klammer, und es gilt

$$\bar{u} = -\,\bar{\lambda}. \tag{20}$$

Aus (7) folgt nun

$$1 - \bar{\lambda} = e^{\lambda} \tag{21}$$

oder nach einfacher Integration

$$\lambda = -\ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\,e^{-x}\right), \qquad \alpha = \text{const}. \tag{22}$$

Wegen $\bar{\nu} = \bar{\lambda}$ und (20) erhält man sofort weiter

$$\nu = \ln\beta + \lambda, \qquad u = \ln\varkappa_0 - \lambda, \qquad \beta = \text{const} > 0, \qquad \varkappa_0 = \text{const} > 0. \tag{23}$$

Man rechnet leicht nach, daß mit (22) und (23) die Gln. (2) bis (6) tatsächlich erfüllt sind.

Für $\zeta = 1$ erhält man also die Lösungen

$$e^{\nu} = \frac{\beta}{1 + \frac{1}{\alpha}\frac{t}{r}}, \qquad e^{\lambda} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha}\frac{t}{r}}, \qquad \varkappa = \varkappa_0\left(1 + \frac{1}{\alpha}\frac{t}{r}\right). \tag{24}$$

Fall 2:

$$\bar{\lambda} = -\bar{u} - (\zeta - 1)\bar{u}^2. \tag{25}$$

Für $\bar{u} = 0$ erhält man $\bar{\lambda} = 0$ und aus (5) $\bar{\nu} = 0$, also aus (2) $\lambda = 0$. Das ist die pseudoeuklidische Welt mit konstantem $\varkappa$. Es sei also $\bar{u} \neq 0$.

Aus (9) folgt jetzt

$$\frac{1}{2}\bar{\nu}\bar{u} = \left(1 + \frac{\bar{u}}{2}\right)\left[\bar{u} + (\zeta - 1)\bar{u}^2\right] + \bar{\bar{u}} - (\zeta - 1)\bar{u}^2 \tag{26}$$

oder nach Division durch $\bar{u}$

$$\bar{\nu} = 2 + \bar{u} + (\zeta - 1)\bar{u}^2 + 2\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}. \tag{27}$$

Wegen (25) ergibt das

$$\bar{\nu} + \bar{\lambda} = 2 + 2\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}} \tag{28}$$

und nach einfacher Integration

$$e^{\nu + \lambda - 2\varkappa} = \alpha\bar{u}^2, \qquad \alpha = \text{const} > 0. \tag{29}$$

Aus (25) und (27) folgt

$$\frac{1}{2}(\bar{\nu} - \bar{\lambda}) = 1 + \bar{u} + (\zeta - 1)\bar{u}^2 + \frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}. \tag{30}$$

Wegen (7) erhält man daraus

$$e^{\lambda} = 2 + 2\bar{u} + (\zeta - 1)\bar{u}^2 + \frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}. \tag{31}$$

Multipliziert man (5) mit $e^{2\lambda}$, erhält man durch Benutzung von (25) bis (31)

$$\left.\begin{aligned} &\bar{u}^2(\zeta - 1)(1 - \bar{u})\left[2 + 2\bar{u} + (\zeta - 1)\bar{u}^2 + \frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}\right]^2 + \\ &\quad + \alpha\bar{u}^2\left[2 + 2\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}} - 2\bar{\bar{u}} + (\zeta - 2)\bar{u}^2 - \bar{u}^2 - (\zeta - 1)\bar{u}^3\right] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Division durch $\bar{u}^2$ liefert

$$\left.\begin{aligned}&(\zeta-1)(1-\bar{u})\left[2+2\bar{u}+(\zeta-1)\bar{u}^2+\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}\right]^2+\\&\quad+\alpha\left[2(1-\bar{u}^2)+2\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}(1-\bar{u})+(\zeta-1)\bar{u}^2(1-\bar{u})\right]=0.\end{aligned}\right\}\tag{33}$$

Unterfall a): $\bar{u}=\text{const}\neq 0$, $\bar{\bar{u}}$ also gleich 0. Differentiation von (31) ergibt dann $\bar{\lambda}=0$ und (28) liefert $\bar{\nu}=2$. (25) gibt $\zeta\neq 1$ und $\bar{u}=1/(1-\zeta)$. Aus (2) folgt dann

$$e^{\lambda}=\frac{3-2\zeta}{1-\zeta}.\tag{34}$$

Aus (3) erhält man

$$e^{\nu}=\frac{e^{2\varkappa}}{1-\zeta}.\tag{35}$$

Wie man leicht bestätigt sind auch (4), (5) und (6) durch diesen Ansatz erfüllt. Für $\zeta<1$ erhält man also die Lösungen

$$e^{\nu}=\frac{1}{1-\zeta}\left(\frac{r}{t}\right)^2,\quad e^{\lambda}=\frac{3-2\zeta}{1-\zeta},\quad \varkappa=\varkappa_0\left(\frac{r}{t}\right)^{\frac{1}{1-\zeta}},\quad \varkappa_0=\text{const}>0.\tag{36}$$

Unterfall b): $\zeta=1$.

Gl. (33) ergibt nach Division durch $2\alpha(1-\bar{u})$

$$1+\bar{u}+\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}=0.\tag{37}$$

Daraus schließt man mit (30) auf $\bar{\nu}=\bar{\lambda}$, kommt also auf den Fall 1 zurück.

Es sei also jetzt im *Hauptfall*

$$\bar{\bar{u}}\neq 0,\qquad \zeta\neq 1.$$

Aus (33) folgt nach Division durch $(\zeta-1)(1-\bar{u})$

$$\left[2+2\bar{u}+(\zeta-1)\bar{u}^2+\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}\right]^2+\frac{\alpha}{\zeta-1}\left[2+2\bar{u}+(\zeta-1)\bar{u}^2+2\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}\right]=0\tag{38}$$

oder

$$\left.\begin{aligned}\frac{\bar{\bar{u}}}{\bar{u}}=&-\left[\frac{\alpha}{\zeta-1}+2+2\bar{u}+(\zeta-1)\bar{u}^2\right]+\\&+\sqrt{\frac{\alpha}{\zeta-1}\left[\frac{\alpha}{\zeta-1}+2+2\bar{u}+(\zeta-1)\bar{u}^2\right]}.\end{aligned}\right\}\tag{39}$$

Aus (31) und (39) folgt dann

$$e^{\lambda}=-\frac{\alpha}{\zeta-1}+\sqrt{\frac{\alpha}{\zeta-1}\left[\frac{\alpha}{\zeta-1}+2+2\bar{u}+(\zeta-1)\bar{u}^2\right]}.\tag{40}$$

Aus (29) erhält man

$$e^{\nu} = \alpha \bar{u}^2 e^{2x-\lambda}. \tag{41}$$

Die Gln. (39), (40) und (41) liefern die Auflösung des Systems (2) bis (6). Das ist jetzt durch Einsetzen in die ursprünglichen Gleichungen nachzuprüfen. In (40) ist für $\zeta > 1$ wegen $\alpha > 0$ nur das positive Zeichen der Wurzel zulässig.

Man beachte, daß wegen $\bar{\bar{u}} \neq 0$ die Wurzel in (39) nicht verschwinden kann.

Durch Differentiation erhält man aus (40) nach Division durch e^{λ} bei Berücksichtigung von (39)

$$\bar{\lambda} = -\bar{u} - (\zeta - 1)\bar{u}^2. \tag{42}$$

Aus (41) erhält man entsprechend

$$\left.\begin{aligned} \bar{\nu} = &-(\zeta-1)\bar{u}^2 - 3\bar{u} - 2 - \frac{2\alpha}{\zeta-1} + \\ &+ 2\sqrt{\frac{\alpha}{\zeta-1}\left[\frac{\alpha}{\zeta-1} + 2 + 2\bar{u} + (\zeta-1)\bar{u}^2\right]}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Mit (39) bis (43) sind die Gln. (2) bis (5) erfüllt. Nimmt man die aus (42) und (43) durch Differentiation entstehenden Gleichungen hinzu, sieht man, daß auch (6) erfüllt ist. Die weitere Auflösung des Systems läuft also auf die Integration von (39) hinaus.

Mit

$$v = (\zeta - 1)\bar{u} + 1 \tag{44}$$

läßt sich (39) schreiben

$$\left.\begin{aligned} -\frac{x - x_0}{\zeta - 1} = \int \frac{dv}{(v-1)\left[v^2 + \alpha + 2\zeta - 3 - \sqrt{(v^2 + \alpha + 2\zeta - 3)\alpha}\right]}, \\ x_0 = \text{const}. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Führt man eine neue Integrationsvariable z ein, durch

$$v^2 + \alpha + 2\zeta - 3 = (v + z)^2, \quad z > 0, \tag{46}$$

erhält man

$$\frac{x - x_0}{\zeta - 1} = \int \frac{4z\,dz}{[\alpha + 2\zeta - 3 - 2z - z^2]\left[\alpha + 2\zeta - 3 - 2\sqrt{\alpha}\,z + z^2\right]} \tag{47}$$

oder

$$x - x_0 = \int \frac{(z + 1 + \sqrt{\alpha})\,dz}{\alpha + 2(\zeta - 1) - (z+1)^2} + \int \frac{(z - 1 - \sqrt{\alpha})\,dz}{2\zeta - 3 + (z - \sqrt{\alpha})^2}. \tag{48}$$

Für $\zeta > \frac{3}{2}$ folgt aus (48)

$$\left.\begin{aligned} x - x_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha + 2(\zeta - 1)}}\, \mathfrak{Ar} \begin{Bmatrix} \operatorname{ctg} \\ \mathfrak{Tg} \end{Bmatrix} \frac{\sqrt{v^2 + 2\zeta - 3 + \alpha} + 1 - v}{\sqrt{\alpha + 2(\zeta - 1)}} - \\ - \frac{1}{\sqrt{2\zeta - 3}} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{v^2 + 2\zeta - 3 + \alpha} - \sqrt{\alpha} - v}{\sqrt{2\zeta - 3}} + \\ + \frac{1}{2} \ln \frac{-\sqrt{\alpha} + \sqrt{v^2 + 2\zeta - 3 + \alpha}}{|1 - v|}. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Diese Gleichung zusammen mit (40), (41) und (44) liefert die gesuchte Lösung. $\varkappa$ folgt dann durch eine Quadratur.

Für den allgemeinen homogenen Ansatz, wo man statt (1) setzt

$$v = v(x), \quad \lambda = \lambda(x), \quad \varkappa = t^a e^{u(x)}, \quad x = \ln \frac{r}{t}, \quad \bar{\bar{u}} = \frac{du}{dx}, \quad \text{usw.} \tag{50}$$

mit konstantem a liegen noch keine abschließenden Ergebnisse vor.

Die Feldgleichungen lauten

$$1 + \tfrac{1}{2}(\bar{v} - \bar{\lambda}) + \bar{u} = e^{\lambda}, \tag{51}$$

$$\left.\begin{aligned} a(a-1) + (1-2a)\bar{u} + \bar{u}^2 + \bar{\bar{u}} + \tfrac{1}{2}(a - \bar{u})(\bar{v} - \bar{\lambda}) \\ = e^{v-\lambda-2x}\left[\bar{\bar{u}} + \bar{u}^2 + \bar{u}\left(1 + \frac{\bar{v} - \bar{\lambda}}{2}\right)\right], \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

$$-\bar{\lambda}(1 + \tfrac{1}{2}\bar{u}) = a\bar{u} - \bar{u}^2 - \bar{\bar{u}} - (a - \bar{u})\left(\frac{\bar{v}}{2} + \zeta\bar{u}\right), \tag{53}$$

$$(a - \bar{u})[\zeta(a - \bar{u}) - \bar{\lambda}] = -e^{v-\lambda-2x}[\bar{v} + \bar{\lambda} - 2\bar{\bar{u}} + \bar{\lambda}\bar{u} + (\zeta - 2)\bar{u}^2], \tag{54}$$

$$\left.\begin{aligned} \bar{\bar{\lambda}} + \bar{\lambda} + \tfrac{1}{2}\bar{\lambda}(\bar{\lambda} - \bar{v}) - \zeta(a - \bar{u})^2 \\ = -e^{v-\lambda-2x}[-\bar{\bar{v}} + \tfrac{1}{2}\bar{v}(\bar{\lambda} - \bar{v}) + \bar{\lambda} + 2\bar{u} + \zeta\bar{u}^2]. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Für die entsprechend abgeleitete Zentralgleichung (15) erhält man hier durch umständliche Rechnung

$$\left.\begin{aligned} \bar{v}\Big[a^3\Big(1 - \frac{\zeta}{2}\Big) - a + \Big(1 + \frac{a}{2}\Big)\bar{\lambda} + ((1+a)(1 - a\zeta) - 2a^2)\bar{u} + \\ + \Big(\frac{7}{2}a\zeta + a + \zeta - 1\Big)\bar{u}^2\Big] + \\ + \bar{\lambda}\Big[a^2(\zeta - 1) + a - \Big(1 + \frac{a}{2}\Big)\bar{\lambda} + (5a\zeta - 2a - 1)\bar{u} + \\ + \Big((a-1)(\zeta - 1) - \frac{a}{2}\zeta\Big)\bar{u}^2\Big] + \\ + a^2\bar{u}[2(a-1)(\zeta - 1) + \zeta(1 + a - a\zeta)] + \\ + a\bar{u}^2(\zeta - 2)[1 + a(\zeta - 1)] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Der Sonderfall, wo der Faktor von $\bar{\nu}$ in (56) verschwindet, läßt sich noch verhältnismäßig einfach erledigen, liefert aber nichts neues. Im Hauptfall verläuft die Elimination etwas anders als für $a=0$.

§ 4. Inhomogene Expansionslösungen

Für das Linienelement, dessen Quadrat

$$ds^2 = g^2(\varrho)\,d\tau^2 - \tau^2[h^2(\varrho)\,d\varrho^2 + \varrho^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,d\varphi^2)] \tag{1}$$

ist, lauten mit

$$\varkappa = \varkappa(\varrho, \tau) \tag{2}$$

die Jordanschen Vakuumfeldgleichungen

$$\left(\frac{\tau^3 h\,\varrho^2 \dot{\varkappa}}{g}\right)^{\cdot} - \left(\frac{\tau g\,\varrho^2 \varkappa'}{h}\right)' = 0, \tag{3}$$

$$\frac{g g'}{\tau^2 h^2}\left[\frac{h'}{h} - \frac{\varkappa'}{\varkappa} - \frac{g''}{g'} - \frac{2}{\varrho}\right] + \frac{\ddot{\varkappa}}{\varkappa} - \zeta\frac{\dot{\varkappa}^2}{\varkappa^2} = 0, \tag{4}$$

$$-\frac{g'}{g}\left(\frac{2}{\tau} + \frac{\dot{\varkappa}}{\varkappa}\right) + \frac{\dot{\varkappa}'}{\varkappa} - \frac{1}{\tau}\frac{\varkappa'}{\varkappa} - \zeta\frac{\dot{\varkappa}\varkappa'}{\varkappa^2} = 0, \tag{5}$$

$$\left(\frac{g'}{g}\right)' + \left(\frac{g'}{g}\right)^2 - \frac{h'}{h}\left(\frac{g'}{g} + \frac{2}{\varrho}\right) - \frac{h^2}{g^2}\left(2 + \frac{\tau\dot{\varkappa}}{\varkappa}\right) + \frac{\varkappa''}{\varkappa} - \frac{h'}{h}\frac{\varkappa'}{\varkappa} - \zeta\frac{\varkappa'^2}{\varkappa^2} = 0, \tag{6}$$

$$-1 - \frac{2\varrho^2}{g^2} + \frac{\varrho}{h^2}\left(\frac{g'}{g} + \frac{1}{\varrho} - \frac{h'}{h}\right) + \frac{\varrho}{h^2}\frac{\varkappa'}{\varkappa} - \frac{\tau\varrho^2}{g^2}\frac{\dot{\varkappa}}{\varkappa} = 0. \tag{7}$$

Dabei wurde zur Abkürzung

$$\dot{\varkappa} = \frac{\partial\varkappa}{\partial\tau}, \qquad \varkappa' = \frac{\partial\varkappa}{\partial\varrho}, \qquad \text{usw.}$$

gesetzt.

Mit dem Ansatz

$$g = 1, \qquad \varkappa = \tau^{\frac{1}{1-\zeta}}\mu(\varrho), \qquad \zeta \neq 1 \tag{8}$$

sind (4) und (5) erfüllt. (3), (6) und (7) lauten

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\varrho^2\mu'}{h}\right)' = \frac{3-2\zeta}{(1-\zeta)^2}\,h\,\varrho^2, \tag{9}$$

$$\frac{\mu''}{\mu} - \zeta\frac{\mu'^2}{\mu^2} - \left(\frac{\mu'}{\mu} + \frac{2}{\varrho}\right)\frac{h'}{h} = \frac{3-2\zeta}{1-\zeta}\,h^2, \tag{10}$$

$$\frac{\varrho}{h^2}\left(\frac{\mu'}{\mu} + \frac{1}{\varrho} - \frac{h'}{h}\right) - 1 = \frac{3-2\zeta}{1-\zeta}\,\varrho^2. \tag{11}$$

Setzt man

$$\frac{\mu'}{\mu} = \frac{w}{1-\zeta}, \qquad \frac{1}{h^2} = v, \tag{12}$$

lauten die Gln. (9), (10), (11)

$$\frac{2}{\varrho} v w + v w' + \frac{v w^2}{1-\zeta} + \frac{1}{2} v' w = \frac{3-2\zeta}{1-\zeta}, \tag{13}$$

$$\frac{v w'}{1-\zeta} + \frac{v w^2}{1-\zeta} + v'\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{w}{2(1-\zeta)}\right) = \frac{3-2\zeta}{1-\zeta}, \tag{14}$$

$$\frac{v}{\varrho}\left(\frac{w}{1-\zeta} + \frac{1}{\varrho}\right) + \frac{v'}{2\varrho} - \frac{1}{\varrho^2} = \frac{3-2\zeta}{1-\zeta}. \tag{15}$$

Multipliziert man (14) mit $(1-\zeta)$ und addiert diese Gleichung zu (13) und subtrahiert sie im anderen Fall von (13), erhält man zwei Gleichungen, die den Gln. (13) und (14) äquivalent sind. Das System lautet dann

$$\frac{2}{\varrho} v w + \frac{2-\zeta}{1-\zeta} v w^2 + 2 v w' + v' w + \frac{(1-\zeta) v'}{\varrho} = \frac{(3-2\zeta)(2-\zeta)}{1-\zeta}, \tag{16}$$

$$\frac{2}{\varrho} v w + \frac{\zeta}{1-\zeta} v w^2 - \frac{(1-\zeta) v'}{\varrho} = \frac{(3-2\zeta)\zeta}{1-\zeta}, \tag{17}$$

$$\frac{v}{\varrho}\left(\frac{w}{1-\zeta} + \frac{1}{\varrho}\right) + \frac{v'}{2\varrho} - \frac{1}{\varrho^2} = \frac{3-2\zeta}{1-\zeta}. \tag{18}$$

Aus (17) und (18) läßt sich v' eliminieren. Es folgt

$$v\left[\zeta w^2 \varrho^2 + 4(1-\zeta) w \varrho + 2(1-\zeta)^2\right] = 2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2. \tag{19}$$

Im Sonderfall

$$\zeta = 0 \tag{20}$$

folgt aus (17)

$$v' = 2 v w \tag{21}$$

und aus (19)

$$v(1 + 2 w \varrho) = 1 + 3\varrho^2. \tag{22}$$

Aus (21) und (22) folgt (16) durch Differentiation von (22). Jede Lösung des Systems (21) und (22) liefert deswegen eine Lösung der Jordanschen Vakuumfeldgleichungen. Aus den Gln. (21) und (22) erhält man

$$(v\varrho)' = 1 + 3\varrho^2 \tag{23}$$

oder

$$v = 1 + \varrho^2 + \frac{b}{\varrho}, \qquad b = \text{const}. \tag{24}$$

Aus (8), (12), (21) und (24) gewinnt man nun

$$d s^2 = d\tau^2 - \tau^2\left[\frac{d\varrho^2}{1+\varrho^2+b/\varrho} + \varrho^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)\right] \tag{25}$$

mit

$$\varkappa = \varkappa_0 \tau \sqrt{1+\varrho^2+b/\varrho}, \qquad \varkappa_0 = \text{const} \tag{26}$$

als Lösung für $\zeta = 0$.

Für $b=0$ läßt sich (25) in die pseudoeuklidische Form setzen, wo $\varkappa$ eine lineare Funktion von t wird.

Im folgenden sei jetzt

$$\zeta \neq 0. \tag{27}$$

Aus (19) erhält man nun nach Multiplikation mit ζ, weil der Faktor von v nicht identisch verschwinden kann,

$$v = \frac{\zeta\,[2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\,\varrho^2]}{[\zeta w \varrho + 2(1-\zeta)]^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2}. \tag{28}$$

Setzt man diesen Wert für v in (18) oder (17) ein, erhält man eine Differentialgleichung erster Ordnung für w. Kennt man eine Lösung dieser Differentialgleichung $w = w(\varrho)$, läßt sich aus (28) $v = v(\varrho)$ berechnen. Dadurch sind die Gln. (17) und (18) erfüllt. (16) wurde hier nicht herangezogen. Es wird anschließend gezeigt werden, daß die so berechneten Funktionen v und w auch (16) identisch erfüllen. Damit ist dann bewiesen, daß jede Lösung der Differentialgleichung für w (nach einer weiteren Quadratur) auch eine Lösungsschar der Jordanschen Vakuumfeldgleichungen liefert.

Anmerkung: Man kann aus (17) und (18) an Stelle von v' auch w eliminieren und erhält dann für v die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} &\left[\frac{v'}{2} - \frac{(3-2\zeta)\,\varrho}{1-\zeta} - \frac{1}{\varrho}\left(1 + \frac{2-\zeta}{\varrho}\,v\right)\right]^2 \\ &\qquad = \frac{v}{\zeta^2\varrho^2}\left[2(2-\zeta)\,v + 2\zeta + \frac{(2-\zeta)(3-2\zeta)\,\varrho^2}{(1-\zeta)^2}\right]. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Sie scheint für die Behandlung des Problems nicht vorteilhafter zu sein als die Differentialgleichung für w. Die rechte Seite von (29) liefert für $\zeta > 2$ die Ungleichung

$$h^2 \geq \frac{2(\zeta-2)(1-\zeta)^2}{2\zeta(1-\zeta)^2 + \zeta(\zeta-2)(2\zeta-3)\,\varrho^2}. \tag{30}$$

Es wird nun zunächst die Differentialgleichung für w abgeleitet. Setzt man

$$y = \zeta w \varrho + 2(1-\zeta), \tag{31}$$

lautet (28)

$$v = \zeta\,\frac{2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\,\varrho^2}{y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2}. \tag{32}$$

Daraus folgt durch Differentiation

$$v' = \zeta\,\frac{2(2-\zeta)(3-2\zeta)\,\varrho\,[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2] - 2yy'\,[2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\,\varrho^2]}{[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]^2}.$$

Nach Multiplikation von 2ϱ läßt sich (18) schreiben wegen (31)

$$v' = \frac{2(1-\zeta) + 2(3-2\zeta)\varrho^2}{(1-\zeta)\varrho} - \frac{2v}{\zeta(1-\zeta)\varrho}\left[y + (\zeta-2)(1-\zeta)\right]. \quad (34)$$

Setzt man (32) und (33) in (34) ein, erhält man nach Multiplikation mit

$$\tfrac{1}{2}\left[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right]^2$$

die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} &\zeta(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho\left[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right] - \zeta y y'\left[2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2\right] \\ &= \left[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right]\left\{\frac{(1-\zeta)+(3-2\zeta)\varrho^2}{(1-\zeta)\varrho}\left[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right] - \right. \\ &\left. - \frac{2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2}{(1-\zeta)\varrho}\left[y + (\zeta-2)(1-\zeta)\right]\right\} \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

oder nach Multiplikation mit $(1-\zeta)\varrho$ und Herüberschaffen des ersten Gliedes der linken Seite

$$\left.\begin{aligned} &-\zeta(1-\zeta)\varrho y' y\left[2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2\right] \\ &\qquad = \left[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right]\left\{\left[1-\zeta+(3-2\zeta)\varrho^2\right]y^2 - \right. \\ &\qquad\qquad \left. - \left[2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2\right]y + A\right\} \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} A = (\zeta-2)(1-\zeta)\left[2(1-\zeta)^2 + 2(1-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2 + \zeta(3-2\zeta)\varrho^2 - \right. \\ \left. - 2(1-\zeta)^2 - (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2\right]. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Es folgt

$$A = 0. \quad (38)$$

Dividiert man (36) durch

$$\left[2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2\right]y,$$

folgt für $y \neq 0$

$$\zeta(\zeta-1)\varrho y' = \left[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right]\left[\frac{(1-\zeta)+(3-2\zeta)\varrho^2}{2(1-\zeta)^2 + (2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2}y - 1\right]. \quad (39)$$

Verschwindendes y gibt jedoch keine Lösung der Feldgleichungen. Wegen (28) und (31) muß dann $\zeta \neq 2$ sein, und man prüft leicht nach, daß (16) nicht erfüllt ist.

Gl. (39) ist die gesuchte Differentialgleichung für w. Wie schon oben angedeutet, soll nun bewiesen werden, daß (16) durch unseren Ansatz mit $y \neq 0$ identisch erfüllt wird.

Mit (31) lautet (16)

$$\frac{(3-2\zeta)(2-\zeta)}{1-\zeta} = \frac{v'}{\zeta\varrho}\left[y + (\zeta-2)(1-\zeta)\right] + \frac{v}{\varrho^2}\left[\frac{2-\zeta}{1-\zeta}w^2\varrho^2 + \frac{2\varrho}{\zeta}y'\right]. \quad (40)$$

Multiplikation mit $\zeta^2 \varrho^2 (1-\zeta)$ ergibt

$$\left.\begin{aligned}(3-2\zeta)(2-\zeta)\zeta^2\varrho^2 = (1-\zeta)\zeta\varrho v'[y+(\zeta-2)(1-\zeta)] + \\ + 2(1-\zeta)\zeta\varrho y' v + (2-\zeta) v w^2 \varrho^2 \zeta^2.\end{aligned}\right\} \quad (41)$$

Nach (31) ist

$$w^2 \varrho^2 \zeta^2 = [y - 2(1-\zeta)]^2. \quad (42)$$

Führt man (32), (33) und (42) in (41) ein und multipliziert mit

$$\frac{1}{\xi}[y^2 + 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]^2,$$

erhält man

$$\left.\begin{aligned}&(3-2\zeta)(2-\zeta)\zeta\varrho^2[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]^2 \\ &= (1-\zeta)\zeta\varrho\,[y+(\zeta-2)(1-\zeta)]\{2(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho \times \\ &\quad \times [y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2] - 2yy'[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2]\} + \\ &\quad + 2(1-\zeta)\zeta\varrho[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2][y^2+2(\zeta-2)\times \\ &\quad \times (1-\zeta)^2]\,y' + (2-\zeta)[y-2(1-\zeta)]^2[2(1-\zeta)]^2 + (2-\zeta)\times \\ &\quad \times (3-2\zeta)\varrho^2][y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2].\end{aligned}\right\} \quad (43)$$

Wenn man die Glieder mit y' zusammenfaßt und die anderen auf die linke Seite der Gleichung bringt, kommt

$$\left.\begin{aligned}&[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]\{(2-\zeta)\zeta(3-2\zeta)\varrho^2[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2] - \\ &\quad - 2(1-\zeta)(2-\zeta)\zeta(3-2\zeta)\varrho^2[y+(\zeta-2)(1-\zeta)] - (2-\zeta)\times \\ &\quad \times [y^2-4y(1-\zeta)+4(1-\zeta)^2][2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2]\} \\ &= -[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2]\,y'[y^2 + \\ &\quad + (\zeta-2)(1-\zeta)y - y^2 - 2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]\,2(1-\zeta)\zeta\varrho.\end{aligned}\right\} \quad (44)$$

Für $\zeta = 2$ ist (44) erfüllt. Für $\zeta \neq 2$ kann man den Faktor $(2-\zeta)$ herausheben und erhält durch geeignete Zusammenfassung der Glieder

$$\left.\begin{aligned}&[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]\{\zeta(3-2\zeta)\varrho^2 y[y-2(1-\zeta)] - \\ &\quad - [y-2(1-\zeta)]^2[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2]\} \\ &= \zeta(1-\zeta)\varrho y'[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2]\,2(1-\zeta)[y-2(1-\zeta)].\end{aligned}\right\} \quad (45)$$

Gl. (45) ist erfüllt für $y - 2(1-\zeta) = 0$. Ist $y - 2(1-\zeta) \neq 0$, kann man dividieren und erhält

$$\left.\begin{aligned}&[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2]\{[2(\zeta-1)(3-2\zeta)\varrho^2 + \\ &\quad + 2(\zeta-1)(1-\zeta)]\,y - 2(\zeta-1)[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2]\} \\ &= -2(\zeta-1)\zeta(1-\zeta)\varrho y'[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2].\end{aligned}\right\} \quad (46)$$

Division durch

$$2(\zeta-1)\left[2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2\right]$$

liefert

$$\zeta(\zeta-1)\varrho y'=\left[y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2\right]\left[\frac{1-\zeta+(3-2\zeta)\varrho^2}{2(1-\zeta)^2+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2}y-1\right]. \quad (47)$$

Das ist aber Gl. (39), die y nach Voraussetzung erfüllen sollte. Gl. (16) wird also identisch befriedigt.

Kehrt man zu den ursprünglichen Bezeichnungen zurück, läßt sich das Ergebnis wie folgt zusammenfassen: man erhält Lösungen der Vakuumfeldgleichungen für $\zeta \neq 0$, $\zeta \neq 1$ mit dem Ansatz

$$ds^2=d\tau^2-\tau^2\left[h^2(\varrho)\,d\varrho^2+\varrho^2(d\vartheta^2+\sin^2\vartheta\,d\varphi^2)\right], \quad \varkappa=\tau^{\frac{1}{1-\zeta}}\mu(\varrho), \quad (48)$$

wenn

$$h^2=\frac{1}{\zeta}\,\frac{y^2+2(\zeta-2)(1-\zeta)^2}{2(1-\zeta^2)+(2-\zeta)(3-2\zeta)\varrho^2} \quad (49)$$

ist, wo y der Differentialgleichung (47) genügen muß mit $y \neq 0$ und $h^2>0$. μ erhält man aus der Gleichung

$$y=\zeta\frac{\mu'\varrho}{\mu}+2(1-\zeta) \quad (50)$$

durch eine einfache Quadratur. Das Problem ist damit im wesentlichen auf die Integration von (47) zurückgeführt.

Ohne Beweis merke ich hier noch an, daß die Lösungen im allgemeinen Fall mit beliebigem g und separiertem $\varkappa$ im wesentlichen diejenigen sind, die aus den Lösungen mit $g=1$ durch Konformtransformation hervorgehen.

§ 5. Koordinatentransformationen. Schluß

Ein Linienelement ds, für dessen Quadrat

$$ds^2=e^{\nu(r,t)}\,dt^2-e^{\lambda(r,t)}\,dr^2-r^2(d\vartheta^2+\sin^2\vartheta\,d\varphi^2) \quad (1)$$

gilt, besitzt eine wichtige Eigenschaft. Es gilt der

Satz: Wenn man von den Transformationen der Zeitskala in sich absieht, gibt es keine Transformationen in r und t, die (1) wieder in die gleiche Gestalt überführen.

Beweis: Für eine Transformation dieser Art müßte gelten

$$r^2=\bar{r}^2, \qquad t=f(\bar{t},\bar{r}), \qquad f_{\bar{t}}\neq 0. \quad (2)$$

Daraus folgt

$$ds^2=e^{\nu}f_{\bar{t}}^2\,d\bar{t}^2+2e^{\nu}f_{\bar{t}}f_{\bar{r}}\,d\bar{t}\,d\bar{r}-(e^{\lambda}-e^{\nu}f_{\bar{r}}^2)\,d\bar{r}^2-\bar{r}^2(\cdots). \quad (3)$$

Wegen (2) verschwindet das zweite Glied rechts in (3) nur dann, wenn

$$f_{\bar{r}} = 0 \tag{4}$$

ist. Damit ist der Beweis erbracht. Die Gestalt (1) des Linienelementes liefert eine weitgehende Normierung der Lösung. Zwei Lösungen, die in (1) bei beliebiger Normierung der Zeitskala verschiedene Gestalt besitzen, sind also wesentlich verschieden, d.h.: sie sind durch Koordinatentransformationen nicht ineinander überführbar. Bei anderer Normierung des Linienelementes ist es schwierig, die Frage zu entscheiden ob zwei gegebene Lösungen wesentlich verschieden sind.

Für die Transformation der homogenen Lösungen gilt der folgende

Satz: Ein Linienelement, für dessen Quadrat gilt

$$d s^2 = e^{\nu(r/t)}\, d t^2 - e^{\lambda(r/t)}\, d r^2 - r^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2), \quad \varkappa = t^a\, y\left(\frac{r}{t}\right), \tag{5}$$

mit $a = \text{const}$, läßt sich stets die in Form

$$d s^2 = g^2(\varrho)\, d\tau^2 - \tau^2 \left[h^2(\varrho)\, d\varrho^2 + \varrho^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)\right], \quad \varkappa = \tau^a \mu(\varrho) \tag{6}$$

transformieren, wenn

$$e^{\nu-\lambda} > \frac{r^2}{t^2} \tag{7}$$

ist.

Beweis: Setzt man

$$r = \varrho\tau, \qquad t = \frac{\varrho\tau}{w(\varrho)}, \qquad w' = \frac{d w}{d\varrho}, \qquad w \neq 0, \qquad w' \neq 0, \tag{8}$$

wird

$$d r = \varrho\, d\tau + \tau\, d\varrho, \qquad d t = \frac{\varrho}{w}\, d\tau + \frac{\tau}{w}\left(1 - \frac{\varrho w'}{w}\right) d\varrho \tag{9}$$

und deshalb

$$\left.\begin{aligned} d s^2 = {} & \varrho^2 \left(\frac{1}{w^2}\, e^{\nu[w(\varrho)]} - e^{\lambda[w(\varrho)]}\right) d\tau^2 + \\ & + 2\varrho\tau\, d\tau\, d\varrho \left[\frac{1}{w^2(\varrho)}\, e^{\nu[w(\varrho)]}\left(1 - \frac{\varrho w'(\varrho)}{w(\varrho)}\right) - e^{\lambda[w(\varrho)]}\right] - \\ & - \tau^2 \left\{\left[e^{\lambda[w(\varrho)]} - \frac{1}{w^2(\varrho)}\left(1 - \frac{\varrho w'(\varrho)}{w(\varrho)}\right)^2 e^{\nu[w(\varrho)]}\right] d\varrho^2 + \varrho^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

$$\varkappa = \tau^a \left(\frac{\varrho}{w(\varrho)}\right)^a y[w(\varrho)] = \tau^a \mu(\varrho). \tag{11}$$

Fordert man nun, daß

$$1 - \frac{\varrho w'}{w} = w^2\, e^{\lambda(w) - \nu(w)}, \quad \text{also} \quad \ln\varrho = \int \frac{d w}{w\left(1 - w^2 e^{\lambda(w) - \nu(w)}\right)} \tag{12}$$

ist, verschwindet das gemischte Glied in (10), und (10) erhält die Form (6) mit

$$g^2 = \frac{\varrho^2}{w^2} e^{\nu} (1 - w^2 e^{\lambda - \nu}), \qquad h^2 = e^{\lambda} (1 - w^2 e^{\lambda - \nu}). \tag{13}$$

Die Voraussetzung (7) ist für die Existenz der Transformation entscheidend. Setzt man in (5) voraus, daß

$$e^{\nu - \lambda} < \frac{r^2}{t^2} \tag{14}$$

ist, wird man mit (8) ebenfalls auf (10) und (11) geführt. Mit der Bezeichnung

$$\varrho = t_1, \quad \tau = r_1, \quad -g^2 = g_1^2, \quad -h^2 = h_1^2 \tag{15}$$

erhält man nun

$$d s^2 = r_1^2 h_1^2(t_1)\, d t_1^2 - t_1^2 \left[\frac{g_1^2(t_1)}{t_1^2} d r_1^2 + r_1^2 (d \vartheta^2 + \sin^2 \vartheta\, d \varphi^2) \right] \tag{16}$$

mit

$$\varkappa = r_1^a \mu(t_1), \quad g_1^2(t_1) = \frac{t_1^2 e^{\nu}}{w^2(t_1)} (w^2 e^{\lambda - \nu} - 1), \quad h_1^2(t_1) = e^{\lambda} (w^2 e^{\lambda - \nu} - 1). \tag{17}$$

Zum Beispiel ergibt die Transformation der Lösung

$$e^{\nu} = e^{\lambda} = \frac{1}{1 - \frac{t}{r}}, \quad \varkappa = \varkappa_0 \left(1 - \frac{t}{r}\right), \quad \zeta = 1, \quad \frac{r^2}{t^2} > 1, \tag{18}$$

mit (12), (16) und (17)

$$d s^2 = \frac{r_1^2\, d t_1^2}{(t_1^2 - 1)\left(1 - \frac{1}{t_1}\sqrt{t_1^2 - 1}\right)} - t_1^2 \left\{ \frac{d r_1^2}{t_1^2 \left(1 - \frac{1}{t_1}\sqrt{t_1^2 - 1}\right)} + r_1^2 (\cdots) \right\}, \tag{19}$$

$$\varkappa = \varkappa_0 \left(1 - \frac{1}{t_1}\sqrt{t_1^2 - 1}\right). \tag{20}$$

Auch die Umkehrung des soeben bewiesenen Satzes ist richtig. Es gilt der

Satz: Durch Koordinatentransformation läßt sich (6) in (5) überführen, wenn $g^2(\varrho) - \varrho^2 h^2(\varrho) > 0$ ist.

Beweis: Setzt man

$$\tau = t z\left(\frac{r}{t}\right), \quad \varrho = \frac{r}{t} \frac{1}{z\left(\frac{r}{t}\right)}, \quad \frac{r}{t} = x, \quad \frac{d z(x)}{d x} = z', \quad z \neq 0, \tag{21}$$

erhält man

$$\left.\begin{aligned} d\tau &= (z - x z')\, d t + z'\, d r, \\ \tau\, d\varrho &= -\frac{x}{z} (z - x z')\, d t + \frac{1}{z} (z - x z')\, d r. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die Funktionaldeterminante der Transformation verschwindet nur dann identisch, wenn

$$z(x) = b\,x, \qquad b = \text{const}. \tag{23}$$

Aus (6), (21) und (22) folgt

$$\left.\begin{aligned} ds^2 &= (z - x z')^2 \left[g^2\left(\frac{x}{z}\right) - \frac{x^2}{z^2}\, h^2\left(\frac{x}{z}\right)\right] dt^2 + \\ &\quad + 2(z - x z')\left[z'\, g^2\left(\frac{x}{z}\right) + \frac{x}{z^2}\,(z - x z')\, h^2\left(\frac{x}{z}\right)\right] dt\, dr - \\ &\quad - \left[\frac{1}{z^2}\,(z - x z')^2\, h^2\left(\frac{x}{z}\right) - z'^2\, g^2\left(\frac{x}{z}\right)\right] dr^2 - r^2\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2), \\ \varkappa &= t^a\, z^a\left(\frac{r}{t}\right) r\left(\frac{r}{t}\,\frac{1}{z\left(\frac{r}{t}\right)}\right) = t^a\, y\left(\frac{r}{t}\right). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Das gemischte Glied verschwindet, wenn die Differentialgleichung

$$z'\, g^2\left(\frac{x}{z}\right) + \frac{x}{z^2}\,(z - x z')\, h^2\left(\frac{x}{z}\right) = 0 \tag{25}$$

durch eine geeignete Funktion $z(x)$ erfüllt wird. Für

$$g^2(\varrho) - \varrho^2\, h^2(\varrho) \neq 0 \tag{26}$$

läßt sich sofort die Lösung in impliziter Form angeben

$$z = \exp - \int^{x/z} \frac{h^2(\xi)\, \xi\, d\xi}{g^2(\xi)}. \tag{27}$$

Fordert man statt (26)

$$g^2(\varrho) - \varrho^2\, h^2(\varrho) > 0, \tag{28}$$

erhält man mit (24) und (25)

$$ds^2 = \frac{g^2\, z^2\, dt^2}{1 - \frac{x^2}{z^2}\,\frac{h^2}{g^2}} - \frac{h^2\, dr^2}{1 - \frac{x^2}{z^2}\,\frac{h^2}{g^2}} - r^2\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2). \tag{29}$$

Damit ist unter der Voraussetzung (28) Gl. (6) in (5) übergeführt. Dabei ist (28) gleichbedeutend mit (7). Für

$$g^2(\varrho) - \varrho^2\, h^2(\varrho) < 0 \tag{30}$$

liefert hingegen die Transformation ein Linienelement der Form

$$ds^2 = e^{\psi(t/r)}\, dt^2 - e^{\chi(t/r)}\, dr^2 - t^2\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2), \tag{31}$$

mit

$$\varkappa = r^a\, q\left(\frac{t}{r}\right) = t^a\, p\left(\frac{t}{r}\right).$$

Die Ansätze (16) und (31) für das Linienelement wurden bisher noch nicht näher untersucht.

Für die Transformation der Greßmannschen Lösungen mit $\varepsilon = 0$ $\zeta \neq \frac{4}{3}$ ist noch der folgende Satz von Bedeutung.

Satz: Ein Linienelement, für dessen Quadrat

$$ds^2 = dt^2 - t^{2n}[dr^2 + r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2)], \quad n = \text{const}, \quad n \neq 0, \neq 1 \tag{32}$$

gilt, läßt sich in die Form (6) oder (16) transformieren.

Beweis: Setzt man

$$t = \tau \Phi^{1/n}(\varrho), \qquad r = \tau^{1-n} \frac{\varrho}{\Phi(\varrho)}, \qquad \frac{d\Phi(\varrho)}{d\varrho} = \Phi', \tag{33}$$

wird

$$dt = \Phi^{1/n} d\tau + \frac{1}{n} \tau \Phi^{\frac{1}{n}-1} \Phi' d\varrho, \tag{34}$$

$$dr = (1-n)\, \tau^{-n} \varrho \Phi^{-1} d\tau + \tau^{1-n} \Phi^{-1} \left(1 - \frac{\varrho \Phi'}{\Phi}\right) d\varrho. \tag{35}$$

Das Nichtverschwinden der Funktionaldeterminante liefert die Bedingung

$$\frac{\Phi'}{\Phi} \neq \frac{n}{\varrho}. \tag{36}$$

Mit (34) und (35) wird aus (32)

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = {} & [\Phi^{2/n} - \varrho^2(1-n)^2]\, d\tau^2 + \\ & + 2\tau\, d\tau\, d\varrho \left[\frac{1}{n} \Phi^{\frac{2}{n}-1} \Phi' - (1-n)\, \varrho \left(1 - \frac{\varrho \Phi'}{\Phi}\right)\right] - \\ & - \tau^2 \left\{ d\varrho^2 \left[\left(1 - \frac{\varrho \Phi'}{\Phi}\right)^2 - \frac{1}{n^2} \Phi^{\frac{2}{n}-2} \Phi'^2\right] + \varrho^2 (d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Das gemischte Glied verschwindet für

$$\frac{\Phi'}{\Phi} \left[\frac{1}{n} \Phi^{2/n} - (n-1)\, \varrho^2\right] = -(n-1)\, \varrho. \tag{38}$$

Integration von (38) liefert

$$\Phi^{2/n} = (n-1)^2 \varrho^2 - \beta \Phi^2, \qquad \beta = \text{const}. \tag{39}$$

Aus (36) folgt $\beta \neq 0$. Aus (39) und (37) lernt man sogleich, daß man für negatives β auf die Form (6) kommt, für positives β hingegen auf die Form (16).

Die hier vorgelegten Ergebnisse sind in mehrfacher Hinsicht noch unvollständig. Zwar scheint eine vollständige Lösung des Problems, also z. B. die Auflösung von J § 33 (45), nicht möglich zu sein. Aber auch

über partikuläre Lösungen dieser Gleichung ist bisher nichts bekannt. Die Frage ob homogene Lösungen im Bildraum vorhanden sind, ist noch nicht untersucht. Die Beziehungen zwischen den hier angegebenen Lösungen, Konformtransformation und der Zusammenhang mit den Greßmannschen Lösungen sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Dieser Paragraph gibt nur einige Hilfsmittel dazu.

Die Untersuchung der Singularitäten bekannter Lösungen steckt noch in den Anfängen. Insbesondere wäre es wünschenswert, allgemeine Kriterien dafür aufzufinden, ob ein Verschmelzungsprozeß zweier kugelsymmetrischer Räume vorliegt, wenn eine bestimmte Form des Linienelementes zugrunde gelegt wird.

Herrn Professor Dr. Blaschke möchte ich für sein großes Interesse danken, mit dem er die hier vorgelegten Untersuchungen verfolgt hat.

Herrn Professor Dr. Jordan bin ich für die wertvollen Anregungen dankbar, die ich bei allen auftretenden Problemen von ihm empfing.

Der Akademie für Wissenschaft und Literatur in Mainz sowie dem Rotary Club Hamburg danke ich für Unterstützung.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 93—111 (1957)

Aus dem Tata Institute of Fundamental Research Bombay 1, India

Über die Anwendbarkeit der Be^{10}-Methode zur Messung kosmischer Strahlungsintensität und der Ablagerungsgeschwindigkeit von Tiefseesedimenten vor einigen Millionen Jahren

Von

B. Peters

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

In einer früheren Arbeit [*1*] haben wir darauf hingewiesen, daß unter den Kernbruchstücken, welche die kosmische Strahlung beim Durchgang durch die Atmosphäre hinterläßt, sich auch radioaktive Kerne des Berylliumisotopes Be^{10} befinden müssen, und daß dieses Isotop, wegen seiner langen Halbwertszeit von 2,7 Millionen Jahren, falls es sich auf dem tiefen Meeresgrund anlagert, sich gut dazu eignen sollte, die Geschwindigkeit des Sedimentationsprozesses, sowie den Zeitverlauf der kosmischen Strahlungsintensität während der letzten paar Millionen Jahren, zu bestimmen.

Da es gelungen ist, Be^{10} in ungefähr der vorher gesagten Menge in Sedimenten aus dem östlichen Pazifischen Ozean nachzuweisen [*2*], [*3*], scheint es zweckmäßig, die Nützlichkeit dieses Isotopes für geologische Altersbestimmungen gründlicher zu untersuchen.

Der jährliche Niederschlag von Be^{10} in der Jetztzeit wurde auf Grund des im Regen vorhandenen Be^7 [*4*], [*5*], [*6*] und anderer kürzlich entdeckter kurzlebiger Isotope [*7*], [*8*], [*9*] berechnet. Der so berechnete Wert von $2{,}35 \cdot 10^6$ B^{10}-Kernen pro cm^2 pro Jahr stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit der aus den Meßergebnissen abgeleiteten heutigen Niederschlagsmenge überein.

Die vorliegenden Meßresultate sind noch nicht sehr genau; immerhin lassen sie, unter glaubhaften, jedoch noch nicht voll bewiesenen Voraussetzungen, gewisse Schlüsse zu:

Die Ablagerungsgeschwindigkeit an der von uns gemessenen Stelle des Meeresbodens liegt zwischen 3,9 und 7,5 mm pro 1000 Jahren, d.h. sie ist etwa doppelt so groß als die meisten vorliegenden Schätzungen, ist jedoch mit anderen experimentell ermittelten Tatsachen keineswegs in Widerspruch.

Das Alter der tiefsten von uns untersuchten Schicht liegt zwischen 1,67 und 3,2 Millionen Jahren. Wenn man den größeren Wert benutzt, ergibt sich, daß die kosmische Strahlung damals etwa um 10% kleiner war als heute. Wenn man den niedrigeren Wert einsetzt, ergibt sich eine kosmische Strahlungsintensität, die damals ungefähr um 50% größer war als heute. Der wahrscheinlichste Wert entspricht einem Alter der tiefsten Schicht von 2,5 Millionen Jahren und einer Strahlungsintensität, die um weniger als 5% von der heutigen abweicht.

Die hier abgeleiteten Resultate können zunächst nur als provisorisch angesehen werden, da einige Annahmen gemacht wurden, die noch der Bestätigung durch zahlreiche und genauere Messungen bedürfen.

Einleitung

In dieser Arbeit wollen wir die Frage untersuchen, ob es möglich ist, auf Grund von Radioaktivitätsmessungen die kosmische Strahlungs-

intensität in früheren Epochen zu messen. Die vorgeschlagene Methode beruht auf einer früher gemachten Voraussage [*1*], daß bei der Zertrümmerung von Stickstoff- und Sauerstoffkernen in der Atmosphäre durch Teilchen der kosmischen Strahlung meßbare Mengen des Isotopes Be^{10} entstehen. Falls dieses Isotop sich ungestört irgendwo auf der Erde ansammelt, würde es sich, da es eine Halbwertszeit von 2,7 Millionen Jahren besitzt, zur Ausführung von Altersbestimmungen in einer Zeitspanne, die sich über ungefähr 15 Millionen Jahre erstreckt und für die es bis jetzt keine derartige Methode gab, eignen.

Die Existenz von Berylliumisotopen, die auf kosmische Strahlung zurückzuführen sind, wurde unabhängig und fast gleichzeitig auch von ARNOLD und AL SALIH [*4*] vorausgesagt. Diese Forscher haben auch als erste das Vorhandensein des kurzlebigen Berylliumisotopes Be^7 im Regenwasser nachgewiesen. Inzwischen ist es sowohl GOEL, KHARKAR, LAL, NARESAPPAYA, PETERS und YATIRAJAM [*2*] als auch ARNOLD [*3*] gelungen, zu zeigen, daß sich auf dem Meeresboden im östlichen Pazifischen Ozean in der Tat meßbare Mengen von Be^{10} befinden. Es scheint daher zeitgemäß, genauer zu untersuchen, inwieweit man hoffen darf, daß solche Messungen zu einer Chronologie der Tiefseeablagerungen und zur Geschichte der kosmischen Strahlung beitragen können.

Im ersten Kapitel fassen wir kurz den Stand der gegenwärtig vorhandenen Kenntnisse über die Variabilität der kosmischen Strahlung zusammen.

Es läßt sich leicht zeigen, daß selbst sehr starke Schwankungen in der Produktion von kosmischen Strahlungsteilchen sich für einen Beobachter auf der Erde erst in Zeitspannen, die nicht wesentlich kürzer als eine Million Jahre sind, bemerkbar machen können. Jedoch läßt sich auch zeigen, daß man es zumindest alle 10 bis 20 Millionen Jahre mit einer neuen Generation von beschleunigten Teilchen zu tun hat und daß daher Messungen der Be^{10}-Konzentration prinzipiell über eventuelle starke Schwankungen in der Produktion der Teilchen innerhalb unseres Milchstraßen-Systems Aufschluß geben könnten. Strahlungsschwankungen, die sich auf der Erde in kürzeren Zeitabschnitten bemerkbar machen, müssen als dem Sonnensystem zugehörig gedeutet werden. Ein eventueller Anstieg bedeutet vermutlich eine erheblich größere Aktivität der Sonne in früheren Zeiten; ein Abfall der Intensität ist wohl als eine geringere Durchlässigkeit des interplanetaren Raumes, der heutzutage für die Teilchen mittlerer und hoher Energie eine fast völlige „Durchsichtigkeit" besitzt, zu deuten*.

---

* Herr Dr. M. G. K. MENON hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß außer den oben erwähnten Faktoren auch noch eine eventuelle, prähistorische Veränderung des magnetischen Erdfeldes zu berücksichtigen ist.

Im zweiten Kapitel berechnen wir die in unserer Epoche vorherrschende jährliche Ablagerungsmenge von Be^{10}. Wir können uns hier auf eine Reihe von Messungen stützen, in denen die Niederschlagsmenge von Be^7 [*10*] und anderer neuerdings entdeckter, von kosmischen Strahlen produzierter kurzlebiger Isotope [*7*], [*8*], [*9*] bestimmt worden ist. Die relativen Werte des Wirkungsquerschnittes für die Produktion von Be^{10} und Be^7 durch die Nukleonen der kosmischen Strahlung sind zwar nicht genau bekannt, lassen sich aber doch abschätzen. Durch Laboratoriumsversuche könnte diese Unsicherheit behoben werden. Die fragwürdigste Annahme, die hier gemacht wird, ist wohl die, daß fast alle Be^{10}-Kerne, die die Meeresoberfläche erreichen, schließlich auf den Grund sinken und sich dann mehr oder weniger gleichmäßig über den Seeboden niederschlagen. Ob diese Annahme völlig oder teilweise berechtigt ist, wird sich wohl erst aus einem Vergleich zwischen zahlreichen Messungen in verschiedenen Weltmeeren ergeben.

Im dritten Kapitel erörtern wir die Beziehung zwischen der kosmischen Strahlungsintensität und der Ablagerungsgeschwindigkeit der Tiefseesedimente einerseits und der Verteilung der Be^{10}-Radioaktivität in Schichten verschiedenen Alters andererseits. Man kann leicht zeigen, daß der Gesamtgehalt von Be^{10} pro Quadratzentimeter überall dort der gleiche sein sollte, wo die Ablagerung für mehrere Halbwertszeiten ungestört vor sich gegangen ist; unter solchen Umständen lassen sich Schlüsse über zeitliche Veränderungen der Strahlungsintensität ziehen, selbst wenn die Geschwindigkeit der Sedimentsablagerungen sich in weiten Grenzen verändert hat und auch dann noch, wenn das Beryllium nachträglich von seiner ursprünglichen Schicht in andere Schichten eingedrungen ist. Man muß hier natürlich an der Annahme festhalten, daß keine Konzentration des Be^{10} im Ozean stattfindet, sondern daß es sich gleichmäßig über den Seeboden niederschlägt. Wenn außerdem keine nachträgliche Diffusion des Berylliums in den Sedimenten stattgefunden hat, läßt sich auch noch die Ablagerungsgeschwindigkeit der Sedimente aus der Tiefenverteilung der Radioaktivität berechnen.

Im vierten Kapitel wird die Entdeckung des Be^{10} in Tiefsee-Sedimenten kurz beschrieben und auf einige technische Schwierigkeiten, deren Lösung für eine praktische Anwendung der Methode unerläßlich schienen, eingegangen.

Im fünften Kapitel vergleichen wir die Meßresultate, die an einem 15 m langen Bohrzylinder der schwedischen Albatross-Expedition von 1947/48 erhalten wurden, mit den im dritten Kapitel abgeleiteten Beziehungen zwischen Aktivität, Ablagerungsgeschwindigkeit und kosmischer Strahlungsintensität. Es zeigt sich eine innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung mit dem heutigen Niederschlagswert von Be^{10}, der im zweiten Kapitel auf Grund ganz andersartiger Versuche

errechnet wurde. Man erhält Werte für die Ablagerungsgeschwindigkeit, die etwas höher als erwartet liegen. Die Resultate sind am leichtesten mit einer kosmischen Strahlungsintensität zu vereinbaren, die entweder konstant blieb oder sich nur verhältnismäßig langsam während der letzten, 1,5 bis 3 Millionen Jahre verändert hat. Jedoch soll man diese Schlußfolgerungen zunächst als vorläufig ansehen, bis man sie durch weitere Untersuchungen nachprüfen kann.

I. Zeitliche Veränderungen in der kosmischen Strahlung

Systematische Beobachtungen der kosmischen Strahlung erstrecken sich bisher nur auf die verhältnismäßig kurze Zeitspanne der letzten 30 Jahre.

Die Beobachtungen sind alle mit der Annahme, daß die Strahlungsintensität fern von der Erde keinen Schwankungen unterliegt, vereinbar. Veränderungen, die sich auf der Erde bemerkbar machen, lassen sich alle durch Störungen innerhalb des Sonnensystems erklären. Alle erheblichen Strahlungsverstärkungen, die in die Beobachtungsperiode fallen und die übrigens sehr selten sind (seltener als einmal pro Jahr), erfolgten unmittelbar nach einer großen Gaseruption auf der Sonnenoberfläche. Diese Verstärkungen können zwar die kosmische Strahlung um ein Mehrfaches steigern, klingen jedoch in sehr kurzer Zeit, d.h. in wenigen Stunden, wieder ab und tragen daher wenig zur Durchschnittsintensität der Strahlung und zur Produktion langlebiger Isotope bei.

Erhebliche Intensitätsschwankungen, die mit der allgemeinen Aktivität der Sonnenoberfläche, speziell mit der Zahl der Sonnenflecken, zusammenhängen, sind ebenfalls vorhanden. Das Verhältnis ist hier so, daß die Anzahl der kosmischen Strahlungsteilchen um so geringer ist, je aktiver die Sonnenoberfläche. Vermutlich handelt es sich hier um einen Abschirmungseffekt; die Sonne schleudert ionisierte Gaswolken aus, die, da sich ja selbst auf der ruhigen Sonnenoberfläche fast überall ein Magnetfeld wechselnder Stärke vorfindet [*11*], ein Magnetfeld in sich aufnehmen und mit sich führen. Die hohe elektrische Leitfähigkeit der Gaswolken verhindert den Zerfall des Feldes, das sich daher mit dem Gas im interplanetaren Raum ausbreitet. Dort werden dann Strahlungsteilchen, die aus dem Weltall kommen, abgelenkt, bevor sie in Erdnähe gelangen [*12*], [*13*]. Obgleich ein derartiger Vorgang vermutlich dafür verantwortlich ist, daß die Anzahl der Primärteilchen in hohen geographischen Breiten zur Zeit der mit 11jähriger Periodizität wiederkehrenden Minima der Sonnenfleckenzahl mehr als doppelt so hoch ist als in den dazwischenfallenden Perioden großer Sonnenaktivität [*14*], [*15*], [*16*], so beschränkt sich doch dieser Effekt völlig auf Primärteilchen niedrigster Energie, die ohnehin durch das magnetische Erdfeld fast überall

von der Erdoberfläche ferngehalten werden und die Atmosphäre nur in der unmittelbaren Nähe der Pole erreichen können.

Diese Intensitätsschwankungen haben daher ebenfalls fast keinen Einfluß auf die Isotopenproduktion in der Atmosphäre.

Abgesehen von diesen beiden Klassen erheblicher Intensitätsschwankungen, gibt es noch eine Reihe kleiner, unregelmäßiger, periodischer oder quasi-periodischer Schwankungen, die sich in ähnlicher Weise auf „lokale" Einflüsse zurückführen lassen [*17*]. Sie lassen sich entweder durch atmosphärische Veränderungen, die sich während des Tagesganges oder im Wechsel der Jahreszeiten ergeben, oder wieder durch Sonnenflecke erklären. Echte Intensitätsschwankungen der galaktischen Komponente der kosmischen Strahlung sind unbekannt. Das Fehlen starker Veränderungen im Laufe des Sonnen- oder Sternentages spricht unter anderem stark gegen Theorien, die den alleinigen Ursprung der Strahlung innerhalb des Sonnensystems suchen.

Obgleich direktes Beobachtungsmaterial nur für wenige Jahrzehnte vorliegt, lassen sich doch einige Angaben über die frühere Geschichte der kosmischen Strahlung machen. Kulp und Volchok [*18*] haben, im Anschluß an ähnliche Arbeiten von Libby [*19*], die Konzentration der radioaktiven Kohlenstoffkerne C^{14}, die bekanntlich hauptsächlich durch die Neutronen der kosmischen Strahlung produziert werden, im Ozean gemessen und sind zu dem Schluß gekommen, daß die Produktion dieses Isotopes — und daher die kosmische Strahlungsintensität — sich während der letzten 30000 Jahre nicht wesentlich geändert hat.

Darüber hinaus ist uns nur bekannt, daß einige Bruchstücke von Eisen-Meteoriten He^3 enthalten, das vermutlich von Kernzertrümmerungen durch die kosmische Strahlung herrührt [*20*]. Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß einige Meteoriten einer kosmischen Strahlungsdosis ausgesetzt waren, die etwa einer 10 bis 15 Millionen Jahre dauernder Bestrahlung mit der Intensität, wie wir sie heute in der Erdnähe beobachten, entspricht. Weitgehendere Schlußfolgerungen sind jedoch noch nicht möglich, da noch keine Einstimmigkeit über das Alter der Meteoriten besteht [*21*]. Eine weitere Quelle von Unsicherheit liegt in der Möglichkeit eines Verlustes von He^3. Es ist nämlich denkbar, daß ein Meteorit im Laufe der Zeit der Sonne nahe kam und dann einen Teil des He^3 während eines vorübergehenden Schmelzprozesses verlor. Überdies verlieren Meteoriten beim Durchgang durch die Atmosphäre auch Material, so daß die heutige Oberfläche während der Bestrahlung vermutlich innerhalb des Eisenkörpers lag und daher zu einem gewissen, aber unbekannten Grade vor der direkten Einwirkung der Primärstrahlung geschützt war.

Immerhin lassen sich die Beobachtungen an Meteoriten am einfachsten durch die Annahme deuten, daß die Beschleunigung von Teilchen

bis zu kosmischen Strahlungsenergien nicht als eine einmalige Katastrophe im Weltall, sondern als ein dauernd stattfindender Prozeß anzusehen ist.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß bisher beobachtete Intensitätsschwankungen „lokaler" Natur sind, d.h. ihren Ursprung im Sonnensystem haben, was ja auch zu erwarten ist, da sich die Beobachtungen (mit Ausnahme der Meteoritendaten) auf Zeitspannen beschränken, die, bemessen an der Zeit, die ein Teilchen braucht, um die Galaxie zu durchqueren, kurz sind. Man kann daher nicht erwarten, daß eine Störung in dem Beschleunigungsprozeß, selbst wenn sie sehr erheblich wäre und plötzlich einträte, sich auf Erden in solcher verhältnismäßig kurzen Zeitspanne bemerkbar machen würde.

Wir müssen nun die Frage des Durchschnittsalters der heute auf der Erde eintreffenden Teilchen näher untersuchen, um zu prüfen, ob die Be^{10}-Methode, die wegen der langen Halbwertszeit für Untersuchungen bis zu 10 bis 15 Millionen Jahren ausreicht, prinzipiell geeignet ist, eventuelle Schwankungen im galaktischen Produktionsprozeß zu registrieren.

Eine untere Grenze für das Alter der heute eintreffenden Kerne erhält man aus dem beobachteten hohen Grad der räumlichen Isotropie (des Fehlens von Tag- und Nachtschwankungen), den die Strahlung in der Nähe der Erde aufweist. Da in unmittelbarer Umgebung des Sonnensystems Objekte, die als Quelle für kosmische Strahlungsteilchen in Frage kommen, kaum in genügender Anzahl vorhanden sein dürften, muß man die beobachtete Isotropie darauf zurückführen, daß die Bahnen der Teilchen häufigem Richtungswechsel unterliegen, so daß sie gewissermaßen durch Diffusion, in mehr oder weniger unregelmäßigen, von Gaswolken getragenen Magnetfeldern, vom galaktischen Zentrum zu uns gelangen. Morrison, Olbert und Rossi [*21*], [*22*] haben gezeigt, daß unter solchen Umständen eine Isotropie erst zu erreichen ist, wenn die Reisezeit von der Quelle bis zu uns zum mindesten 120000 Jahre beansprucht. Allerdings haben diese Autoren angenommen, daß den Strahlungsteilchen nur die stark abgeflachte Scheibe des mit optischen Mitteln beobachtbaren Milchstraßensystems zur Verfügung steht, während wir heute geneigt sind, ihnen das wesentlich größere und nahezu kugelförmige Gebiet zuzusprechen, innerhalb dessen nach neueren radioastronomischen Forschungen [*23*], [*24*] die sichtbare Milchstraße in einen Mantel dünner, turbulenter Gaswolken hoher Geschwindigkeit eingehüllt ist. Die Schlußfolgerung über das Minimalalter der Strahlungsteilchen bleibt jedoch bestehen: Isotropie durch Diffusion ist zwar in einem kugelförmigen Gebiet schneller als in einer dünnen Scheibe zu erreichen [*25*], jedoch ist andererseits die Radiogalaxie größer als die optische; da man den Halbmesser auf 50000 Lichtjahre schätzt, muß

man auch jetzt noch einige hunderttausend Jahre als untere Grenze für das Alter der Strahlung ansetzen.

Auf Grund solcher Überlegungen ist es klar, daß die Beobachtungen von KULP und VOLCHOK wohl über die Geschichte des Sonnensystems Auskunft geben können, daß sie sich jedoch über einen zu kurzen Zeitraum erstrecken, um über galaktische Quellen der kosmischen Strahlen Aufschluß zu geben. Man kann aus ihren Ergebnissen schließen, daß die Sonne während der letzten 30000 Jahre, ebenso wie heute, nicht mehr als einen kleinen Bruchteil zur kosmischen Strahlung beisteuerte, daß der interplanetare Raum, der heute für Teilchen mittlerer und hoher Energie völlig „durchsichtig" ist, es auch in früheren Zeiten war, und daß das Magnetfeld der Erde nahezu konstant geblieben ist.

Die nächste Frage, die wir erörtern wollen, ist, ob man für das Durchschnittsalter der heute eintreffenden Strahlung auch eine obere Grenze angeben kann. Dieses Problem ist schon 1950 von BRADT und PETERS [*26*] behandelt worden, die aus dem Vorhandensein schwerer Kerne in der Primärstrahlung schlossen, daß die Gesamtmenge der interstellaren Materie, die die Primärstrahlung seit ihrer Beschleunigung durchlaufen hat, wesentlich geringer sein muß, als es einer mittleren freien Weglänge für Kernzusammenstöße zwischen schweren Teilchen und Wasserstoffatomen entspricht. Sie erhielten als obere Grenze für das Alter der Primärstrahlung $\tau = 10^6/\varrho$ Jahre, wo ϱ die mittlere Anzahl von Wasserstoffkernen pro Kubikzentimeter in der Bahnspur darstellt. Dies entspricht einer maximalen durchlaufenen Gasmenge von $c\,\tau\,(\varrho\,M_p) = 1{,}4\ \mathrm{g/cm^2}$. M_p ist hier die Masse der Wasserstoffkerne, die ja in der interstellaren Materie bei weitem vorherrschen*. Nimmt man nun an, daß sich die kosmische Strahlung innerhalb der ganzen kugelförmigen Radiogalaxie, wo die Gasdichte auf etwa 0,1 Atome pro Kubikzentimeter geschätzt wird, ausbreitet, so ergibt sich als obere Altersgrenze der heute eintreffenden Primärteilchen ein Wert von etwa 10 bis 20 Millionen

* Man kann die obere Altersgrenze auch auf Grund der Häufigkeit von Kernbruchstücken berechnen, die, falls Zusammenstöße im Weltraum häufig vorkommen, in der Primärstrahlung auftreten müßten. Dies gilt insbesondere für Kerne der Elemente Lithium, Beryllium und Bor, die in Zusammenstößen zwischen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit Protonen häufig als Restkerne übrigbleiben. In der Primärstrahlung hoher Energie sind solche Bruchstücke außerordentlich selten, dagegen sind die Beobachtungen im mittleren und niedereren Energiebereich noch nicht eindeutig. Es ist immerhin denkbar, besonders, wenn man sich das von PARKER [*13*] vorgeschlagene Modell interplanetarischer, im Gravitationsfeld der Erde gefangener Gaswolken zu eigen macht, daß die Primärteilchen mittlerer und niederer Energie noch eine ganze Weile in der Erdnähe umherirren und erhebliche interplanetarische Gasmengen durchlaufen müssen, ehe sie beobachtet werden. Die chemische Zusammensetzung dieser Strahlung niederer Energie könnte dann durch Kernstöße innerhalb des Sonnensystems schon merkliche Veränderungen erleiden.

Jahren. Es zeigt sich also, daß die Halbwertszeit des Be^{10} sehr günstig liegt, da sie Beobachtungen zuläßt, die sich über einen erheblichen Bruchteil der Lebensspanne der kosmischen Strahlungsteilchen erstrecken. Die Halbwertszeit ist jedoch kurz genug, so daß man annehmen darf, daß die auf Erden bemerkbaren Veränderungen innerhalb der in Frage kommenden Zeitspanne (d.h. für einige Millionen Jahre) sich durch eine lineare Funktion der Zeit beschreiben lassen.

Wir haben schon in der früheren Arbeit darauf hingewiesen, daß es für die Durchführbarkeit solcher Messungen vor allem darauf ankommt, Stellen auf der Erde zu finden, wo sich Be^{10}-Kerne, möglichst unverdünnt und ungestört durch geologische Umwälzungen und geochemische Veränderungen, angesammelt haben. Das bedeutet, daß man sich vermutlich zunächst auf Untersuchung der Tiefseeablagerungen und des Polareises beschränken muß. Auf die Möglichkeit, Be^{10} in Meteoriten zu finden, wollen wir hier nicht eingehen.

Bevor wir uns den Untersuchungen der Tiefseesedimente zuwenden, wollen wir zunächst im folgenden Kapitel die heute pro Jahr sich ablagernde Menge von Be^{10} genauer abschätzen.

II. Der Jahresniederschlag von Be^{10}-Kernen in der Gegenwart

Man kann heute diese Zahl sehr viel zuverlässiger berechnen, als es in der ersten Arbeit [*1*] möglich war. Wir nehmen zum Ausgangspunkt der Berechnung die kürzlich gemessene Niederschlagsmenge des kurzlebigen Isotops Be^7, dessen Vorhandensein im Regenwasser [*4*], [*5*] und im Staubgehalt der Luft [*6*] von verschiedenen Autoren festgestellt wurde.

Während des letzten Jahres hat man im hiesigen Laboratorium Be^7-Konzentration im Regenwasser von Bombay und Südindien gemessen und einen Mittelwert von 4700 Atomen pro Kubikzentimeter Wasser gefunden [*10*]. Dieser Wert ist fast so hoch wie der, den Arnold und Al Salih [*4*] in Chikago erhalten haben. Zunächst war uns dieses Resultat ganz unerwartet, da wegen des geomagnetischen Effektes die kosmische Strahlung in Nordamerika viel stärker ist als in Indien und insbesondere die *kleinen* Kernzersplitterungen, die ja für die Produktion dieses Isotopes maßgebend sind, 4,8mal häufiger über Chikago als über Bombay vorkommen. Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß man in der Tat für *kurzlebige* Isotope wie Be^7 einen fast völlig gleichstarken Niederschlag in allen Breiten erwarten darf. Dies kann man ableiten, wenn man sich auf Meßresultate stützt, welche jetzt für andere Radioisotope, die durch die Zertrümmerung von atmosphärischem Argon entstehen, vorliegen. Die in Frage kommenden Isotope, die alle im Laufe dieses Jahres entdeckt wurden, sind P^{32} (Marquez und Costa [*1*]); P^{33} (Lal, Narasappaya und Zutschi [*8*]) und S^{35} (Goel [*9*]).

Man darf wohl mit Zuversicht annehmen, daß die Phosphorisotope bei der Argonzertrümmerung nicht häufiger — eher wohl seltener — entstehen als das Schwefelisotop S^{35}, dessen Gewicht dem des Ursprungskernes A^{40} näher liegt. Da nun die Halbwertszeit von S^{35} (87 Tage) viel länger ist als die des P^{32} (14 Tage) oder P^{33} (25 Tage), sollte die Schwefelkonzentration weit die des Phosphors übersteigen, vorausgesetzt, daß die Zeitspanne vom Beginn der Bestrahlung einer bestimmten Luftmasse bis zum Niederschlag der darin angesammelten Feuchtigkeit erheblich länger als 14 Tage ist. Speziell in der Stratosphäre, wo der Austausch mit niedereren Schichten der Atmosphäre sich sehr langsam vollzieht, sollte der Schwefelgehalt stark überwiegen.

In vielen Regenfällen scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein* und man muß daher annehmen, daß die im Regenwasser gefundenen Isotope hauptsächlich aus der Troposphäre stammen, während die in der Stratosphäre entstehenden Isotope, selbst solche, die wie S^{35} eine fast dreimonatige Halbwertszeit besitzen, zerfallen, ehe sie die wolkenbildenden niedrigen Schichten erreichen. Dies gilt natürlich auch für Be^7, dessen Halbwertszeit von 53 Tagen kürzer ist als die des S^{35}. Nun findet man**, daß die Anzahl der Kernzertrümmerungen in der Troposphäre überall auf der Erde nahezu konstant ist, da der Anstieg mit zunehmender geomagnetischer Breite fast genau dadurch kompensiert wird, daß die Grenzschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre, die am Äquator etwa 17 bis 18 km hoch liegt, in hohen Breiten auf 8 bis 9 km heruntersinkt.

Man kann daher die in Indien und Nordamerika erhaltenen Resultate als eine ziemlich zuverlässige Basis zur Abschätzung des Gesamtniederschlages von Be^7 auf der Erdoberfläche benutzen. Da die durchschnittliche Niederschlagsmenge ungefähr 90 cm pro Jahr beträgt, berechnet man den jährlichen Be^7-Niederschlag auf

$$4700 \cdot 90 = 4{,}2 \cdot 10^5\ Be^7 \text{ Atome pro Jahr pro cm}^2.$$

Die Niederschlagsmenge des Be^{10} ist größer. Zunächst werden wegen der langen Lebensdauer auch die in der Stratosphäre produzierten Kerne schließlich ihren Weg in die Troposphäre und in den Niederschlag finden. Da, wenn man einen Mittelwert für die gesamte Erdoberfläche bildet, 75% aller Kernzertrümmerungen in der Stratosphäre und nur 25% in der Troposphäre stattfinden**, müssen wir den für Be^7 gültigen Niederschlagswert um den Faktor 4 erhöhen. Ferner müssen wir die relative Häufigkeit abschätzen, mit der Be^{10} und Be^7 bei der Zertrümmerung von N- und O-Kernen in der Luft übrigbleiben. Die häufigsten Kern-

* Kürzlich haben wir jedoch einen Fall gefunden, in dem die S^{35}-Konzentration sehr hoch lag. Es ist daher nicht unmöglich, daß die hier angeführten Argumente nur eine beschränkte Gültigkeit besitzen.

** Noch unveröffentlicht.

reaktionen, die zum Be^{10} führen, sind vermutlich die Reaktionen

$$N^{14}(n;p,\alpha)\,Be^{10} \quad \text{und} \quad N^{14}(n;3p,2n)\,Be^{10}.$$

Die entsprechenden Reaktionen, die zu Be^7 führen, sind zweifellos seltener, da sie die zusätzliche Emission von drei Neutronen voraussetzen. Ähnliches gilt wohl für Kernreaktionen in O^{16}. Als erste Annäherung läßt sich vielleicht sagen, daß die relative Häufigkeit von Be^{10} und Be^7 etwa der relativen Häufigkeit entspricht, mit denen kosmische Strahlung im Stickstoff solche Reaktionen hervorruft, in denen zwei, bzw. vier oder fünf geladene Teilchen ausgeschleudert werden. Dieses Verhältnis wurde von BROWN [*27*] gemessen und beträgt 1,4.

Eine zweite Schätzung der relativen Produktionsquerschnitte von Be^{10} und Be^7 läßt sich auf Grund der Messungen FULLERs [*28*] machen. FULLER hat in einer mit Sauerstoff gefüllten Nebelkammer 600 Kernreaktionen ausgewertet, die durch 300 MeV Neutronen hervorgerufen waren. Er fand unter den leichten Kernbruchstücken:

45 Lithiumkerne 34 Berylliumkerne 68 Borkerne

und weitere 21 nicht identifizierte Bruchstücke, die wohl in ihrer Mehrheit dem Beryllium angehörten. Da auch in der kosmischen Strahlung die meisten Kernreaktionen von Neutronen von ein paar hundert MeV erzeugt werden, lassen sich diese Resultate auf unseren Fall anwenden. Man darf wohl erwarten, daß die relative Häufigkeit von Be^{10} und Be^7 von derselben Größenordnung ist wie das Verhältnis von Bor-Restkernen (mit Atomgewichten zwischen 8 und 12) zu Lithium-Restkernen (mit Atomgewichten zwischen 6 und 9). Dieses Verhältnis ist ebenfalls 1,4.

Auf Grund dieser Überlegungen berechnen wir die heutige Niederschlagsmenge von Be^{10} als

$$4{,}2 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 1{,}4 = 2{,}35 \cdot 10^6\ Be^{10}\ \text{Kerne/cm}^2\ \text{Jahr}.$$

Dieser Wert stimmt mit der früheren, aber viel gröberen Schätzung gut überein. Er ist auch in sehr guter Übereinstimmung mit den im Tiefseesediment gemachten Messungen, auf die wir im letzten Kapitel zurückkommen werden.

III. Der Zusammenhang zwischen der Be^{10}-Konzentration im Meeresgrunde, Intensitätsänderungen in der kosmischen Primärstrahlung und der Ablagerungsgeschwindigkeit von Sedimenten auf dem Meeresgrund

Man muß die folgenden vier Möglichkeiten in Betracht ziehen:

a) Die Ablagerung der Sedimente ist während der letzten paar Millionen Jahre ungestört vor sich gegangen und das Be^{10} ist in der Schicht verblieben, in der es ursprünglich abgelagert wurde.

b) Die Ablagerung der Sedimente ist ungestört geblieben, jedoch hat das Be^{10} sich durch Diffusion aus seiner ursprünglichen Schicht stark über Nachbarschichten verbreitet.

c) Der Ablagerungsvorgang wurde durch Abgleiten von Schlamm aus höher gelegenen Regionen des Meeresbodens unterbrochen, so daß jüngere Schichten unter älteren begraben wurden.

d) Erosion durch Unterwasserströmungen hat ganz oder teilweise die Ablagerung neuer Sedimente verhindert.

Wenn der Fall d) vorliegt, sollte man viel weniger Be^{10}-Aktivität in den der heutigen Oberfläche benachbarten Schichten finden, als man auf Grund des heute stattfindenden Ablagerungsprozesses zu erwarten hat. (Dies ist anscheinend in der von uns untersuchten Ablagerung nicht der Fall.)

Wenn der Fall c) vorliegt, muß man erwarten, daß die Be^{10}-Aktivität sich mit der wachsenden Tiefe der Schicht in unregelmäßiger Weise verändert, da ja keine einfache Beziehung zwischen der relativen Lage des Materials und seinem Alter besteht.

Wenn die Fälle a) oder b) maßgebend sind, muß man eine mit wachsender Tiefe regelmäßig abnehmenden Be^{10}-Radioaktivität erwarten. Die Menge von Be^{10} pro Quadratzentimeter Oberfläche sollte für alle ungestörten Sedimente gleich hoch sein. Wenn sie ermittelt werden kann, gestattet sie — wie wir weiter unten sehen werden — die heutige kosmische Strahlungsintensität mit der Intensität, die vor einigen Millionen Jahren vorherrschte, zu vergleichen.

Im Falle b), d.h., wenn Diffusion eine große Rolle spielt, muß man erwarten, daß die Be^{10}-Konzentration von der Oberfläche des Sedimentes nach unten nur langsam abnimmt, um dann ziemlich plötzlich nach Null hin abzufallen. Dagegen ist im Falle a) damit zu rechnen, daß die Konzentration nicht weit unter der heutigen Oberfläche einen exponentiellen Charakter annimmt, dessen Abklingen der Lebensdauer des Be^{10} entspricht. Eine andere Interpretation einer exponentiellen Abnahme, nämlich, daß die Ablagerungsgeschwindigkeit des Sedimentes in Richtung der Vergangenheit rapide anwächst, ist zwar nicht ganz von der Hand zu weisen, aber wohl doch als wenig wahrscheinlich zu betrachten.

Die Verteilung der Be^{10}-Aktivität innerhalb eines aus dem Meeresgrunde gehobenen Bohrzylinders sollte daher eine Entscheidung, mit welchem der vier Fälle wir zu tun haben, gestatten. Man kann hier auch andere Radioaktivitätsmessungen zu Hilfe ziehen, die allerdings nur über die Geschichte der obersten Ablagerungsschichten, d.h. über die letzten 200000 bis 300000 Jahre Auskunft geben können. Wie Picciotto und Isaacs [*29*] gezeigt haben, ist die verhältnismäßig starke Radiumkonzentration in Tiefseesedimenten der Ablagerung von Ionium

aus dem Meereswasser zuzuschreiben. Man sollte daher erwarten, daß die Radiumkonzentration dicht unter der Oberfläche einen Höchstwert erreicht und in der Tiefe mit einer der 80000jährigen Halbwertszeit des Ionium entsprechenden Geschwindigkeit abnimmt. Man findet jedoch, wie Pettersson [*30*] beschrieben hat, Bohrzylinder, in denen zwei oder gar drei Höchstwerte in der Radiumkonzentration vorkommen, die demnach deutlich zeigen, daß innerhalb der letzten 200000 bis 300000 Jahre junge Ablagerungen von älteren überdeckt wurden. Solche Bohrzylinder sind natürlich für Be^{10}-Bestimmungen unbrauchbar.

Die Verwendbarkeit der Be^{10}-Methode für Altersbestimmungen auf dem Meeresgrunde hängt also davon ab, ob man ungestörte Ablagerungen findet. Solche Ablagerungen sollten in der oberen Schicht die theoretisch zu erwartende Wachstum- und Zerfallskurve des Radiumgehaltes und in etwas tieferen Schichten eine nach unten regelmäßig fortschreitende Abnahme des Be^{10}-Gehaltes aufweisen. Der Gesamtgehalt von Be^{10} in ungestörten Proben erlaubt Schlußfolgerungen über Intensitätsveränderungen in der kosmischen Strahlung. Wenn außerdem keine Wanderung des Be^{10} von Schicht zu Schicht stattgefunden hat, muß man eine exponentielle Abnahme der Be^{10}-Konzentrationen erwarten. Es läßt sich dann, wie wir jetzt zeigen werden, auch der Zeitverlauf des Sedimentationsprozesses bestimmen.

Wir bezeichnen die von der heutigen Oberfläche des Meeresgrundes aus gemessene Tiefe einer Sedimentationsschicht mit „x" und das entsprechende Alter der Schicht mit „t" („t" ist positiv und wächst von der Neuzeit $t=0$ in die Vergangenheit).

$p(x)\,dx$ ist die Anzahl der heute überlebenden Be^{10}-Kerne pro Flächeneinheit in der Tiefe x in einer Schicht, deren Dicke dx beträgt.

$p(t)\,dt$ ist die Anzahl der überlebenden Be^{10}-Kerne pro Flächeneinheit, die in der Zeitspanne zwischen t und $t+dt$ sich im Sediment angesammelt hatten.

$P(x)=\int_0^x p(x)\,dx$ ist die Gesamtzahl der vorhandenen Be^{10}-Kerne in einer Säule mit Einheitsquerschnitt, die sich von der heutigen Oberfläche bis zur Tiefe x erstreckt.

$n(t)$ ist die zur Zeit t pro Flächen- und Zeiteinheit abgelagerte Anzahl von Be^{10}-Kernen.

$S(t)=dx/dt$ ist die Ablagerungsgeschwindigkeit der Sedimente auf dem Meeresboden.

$\lambda=$ ist die mittlere Zerfallszeit des Be^{10}, d.h. 3,9 Millionen Jahre.

Für eine ungestörte Sedimentation gilt:

$$p(t)=n(t)\,e^{-t/\lambda} \tag{1}$$

und für den Gesamtgehalt des Bohrzylinders

$$P(\infty) = \int_0^\infty p(x)\, dx = \int_0^\infty p(t)\, dt = \int_0^\infty n(t)\, e^{-t/\lambda}\, dt. \tag{2}$$

Wenn außerdem keine Diffusion des Be^{10} stattgefunden hat, gilt auch

$$p(x)\, dx = p(t)\, dt. \tag{3}$$

Wir benutzen in Gl. (2) die Potenzentwicklung

$$n(t) = n_0 \left(1 + \sum_1^\infty \alpha_m t^m\right)$$

und erhalten

$$P(\infty) = n_0 \lambda \left[1 + \sum_1^\infty \alpha_m (m!)\, \lambda^m\right]. \tag{4}$$

Wenn wir nun annehmen, daß zu allen Zeiten die Niederschlagsmenge der Intensität der Primärstrahlung (I) proportional war und daß diese sich als eine Linearfunktion der Zeit darstellen läßt (wofür wir im ersten Kapitel Gründe angeführt haben), ergibt sich

$$\frac{I(t)}{I_0} = \frac{n(t)}{n_0} = 1 + \frac{\beta t}{\lambda} = 1 + \frac{t}{\lambda}\left(\frac{P(\infty)}{n_0 \lambda} - 1\right). \tag{5}$$

Die Strahlungsintensität der Vergangenheit läßt sich also aus der heutigen Be^{10}-Ablagerung und der Gesamtaktivität des Bohrzylinders berechnen, vorausgesetzt, daß der Zylinder lang genug ist, d.h. weit genug in die Vergangenheit zurückreicht, um eine Bestimmung des Gesamtgehaltes von Be^{10} pro Flächeneinheit zu ermöglichen.

Wenn außerdem angenommen werden darf, daß keine Diffusion der Be^{10}-Atome innerhalb des Sediments stattgefunden hat, können wir auch Gl. (3) benutzen und erhalten

$$\left.\begin{aligned} P(x) = \int_0^x p(x)\, dx = \int_0^t n_0 \left(1 + \frac{\beta t}{\lambda}\right) e^{-t/\lambda}\, dt = n_0 \lambda \times \\ \times \left[1 + \beta - e^{-t/\lambda}\left(1 + \beta + \frac{\beta t}{\lambda}\right)\right], \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$\beta \equiv \left(\frac{P(\infty)}{n_0 \lambda} - 1\right).$$

Da sich $P(x)$ messen läßt und auch β, n_0 und λ bekannt sind, stellt Gl. (6) die Beziehung zwischen der Tiefe einer Ablagerungsschicht und ihrem Alter her. Die Ableitung der entsprechenden Kurve ergibt definitionsgemäß die Ablagerungsgeschwindigkeit der Sedimente:

$$S(t) = \frac{dx}{dt}.$$

Bevor wir im fünften Kapitel diese Beziehungen auf Meßresultate anwenden, wollen wir noch kurz auf einige wichtige technische Probleme eingehen, die gelöst werden mußten, um die Be^{10}-Analyse der Tiefseeablagerungen praktisch brauchbar zu machen.

IV. Isolierung von Be^{10} in Tiefseeablagerungen

Die Möglichkeit, diese Gedankengänge durch Versuche nachzuprüfen, verdanken wir dem früheren Direktor des Schwedischen Instituts für Meeresforschung, Professor H. PETTERSSON, und dem jetzigen Direktor des Instituts, Dr. B. KULLENBERG. Bekanntlich hat das schwedische Institut während der Forschungsreise des „Albatross" 1947/48 sehr lange Bohrzylinder in vielen Meeren aus großer Tiefe geborgen. Es ist uns gelungen, in einem solchen Zylinder von 15 m Länge, der aus dem östlichen Pazifischen Ozean stammt (geographische Breite S 04° 04′, geographische Länge W 152° 53′; 5200 m unter dem Meeresspiegel) Be^{10} nachzuweisen.

Die Messungen, die in einer separaten Veröffentlichung [*2*] beschrieben sind, wurden sowohl am oberen als auch am unteren Ende des Zylinders vorgenommen. Auch ARNOLD [*3*] hat kürzlich über ähnliche Messungen berichtet, die sich allerdings bisher noch auf die obersten Schichten der Tiefseeablagerungen beschränken. Einer solchen Analyse stehen folgende Schwierigkeiten im Wege:

a) Die vorhandene Radioaktivität ist sehr schwach, weil die zur Verfügung stehende Menge von Material wegen des geringen Durchmessers der Bohrer, die sich zur Gewinnung sehr langer Probezylinder eignen, recht beschränkt ist.

b) Eine hohe Konzentration des radioaktiven Materials ist notwendig, da die Energie der von Be^{10} ausgesandten Elektronen verhältnismäßig niedrig ist (die obere Grenze ist 550 keV); man hat daher erhebliche Selbstabsorption zu erwarten, wenn die Dicke der Schicht, in der die Aktivität gemessen werden soll, 20 mg/cm² überschreitet. Man darf dann nicht viel Be^{9} als Träger hinzufügen, ohne sich in die Gefahr zu begeben, das aktive Material stark zu verdünnen, um so mehr, als ja schon stabiles Beryllium im Sediment vorhanden ist.

Diese letztgenannten Schwierigkeiten haben wir in folgender Weise zu überwinden versucht. Zunächst haben wir uns vergewissert, daß das Beryllium den Meeresspiegel in einer Form, in der es leicht in Salzsäure aufzulösen ist, erreicht*. Es läßt sich daher vermuten, daß Be^{10} und

* Zu diesem Zwecke haben wir den Be^{7}-Gehalt von Regenwasser auf zwei verschiedene Weisen bestimmt. Eine Methode besteht darin, das Wasser leicht angesäuert durch einen Kation Austausch-Harz (Dowex 50) sickern zu lassen. Das Harz wurde dann mit Salzsäure gewaschen, aus der das Be^{7} isoliert wurde, wie es GOEL und Mitarbeiter beschrieben haben [*5*]. — Die zweite Methode bestand darin,

stabiles Be^9 nicht in der gleichen Form auf dem Meeresgrunde vorhanden sind. Das letztere ist vermutlich in die Kristallstruktur der Körner eingebaut, die als Staub, Flußsediment oder als Schalen von Seetieren den Meeresboden erreichen, während Be^{10} vermutlich nur adsorbiert wird.

Aus dieser Überlegung heraus haben wir im späteren Verlauf des Experimentes versucht, Be^{10} mit Salzsäure zu extrahieren, ohne die Gesamtmasse der Sedimente durch Einschmelzen mit Natriumkarbonat in Lösung zu bringen. Das ist in der Tat gelungen, und die Ausbeute war immerhin etwa 50% der Aktivität, die durch Auflösung des gesamten Materials isoliert werden konnte. Es ist dies eine große Vereinfachung des Verfahrens. Noch wichtiger ist es vielleicht, daß man jetzt auch kleine Mengen von Be^9 als Träger hinzufügen kann und damit die Isolierung des Berylliums erleichtert, ohne in die Gefahr zu geraten, das aktive Material zu sehr zu verdünnen.

V. Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Schlußfolgerungen, die in diesem Kapitel gezogen werden, sind aus den Messungen von Goel, Kharkar, Lal, Narasappaya, Peters und Yatirajam [*2*] abgeleitet. Sie müssen zunächst mit Vorbehalt betrachtet werden und sollen nur die Größenordnung der errechneten Quantitäten wiedergeben. Die Gründe für diesen Vorbehalt sind die folgenden:

a) Die Meßergebnisse sind noch nicht sehr genau und die Fehler sind schwer abzuschätzen.

b) Alle Messungen beziehen sich bisher auf eine einzige Probe aus dem östlichen Pazifischen Ozean.

c) Auch für diese eine Probe sind nur wenige Meßresultate vorhanden. Die durchschnittliche Be^{10}-Konzentration wurde durch Vollanalyse für den Abschnitt zwischen 132 und 169 cm unter dem Meeresboden bestimmt. In 50 cm Tiefe und in einer Tiefe von 13,55 m wurde nur das mit Salzsäure extrahierte Material untersucht und daher zunächst nur das Verhältnis zwischen der Aktivität dieser beiden Schichten bestimmt.

d) Es wurden eine Reihe mehr oder weniger glaubwürdiger, aber zunächst nicht beweisbarer Annahmen gemacht:

α) Die in der Tiefe etwas größere Verdichtung des Sedimentes ist auf Kompression und nicht auf veränderte Zusammensetzung der Sedimente zurückzuführen.

---

daß man dem Regenwasser stabiles $BeCl_2$ als Träger zusetzt und dann das Be^7 nach der von Arnold und Ali-Salih [*4*] angegebenen Methode extrahiert. Die sehr gute Übereinstimmung in der Ausbeute beweist, daß Be^7 und daher auch Be^{10} im Regen in einer Form vorkommen, in der sie leicht in Salzsäure löslich sind.

β) Die Ablagerung ist für die letzten 2 bis 3 Millionen Jahre ungestört vor sich gegangen.

γ) Das Be^{10}, das den Meeresspiegel im Regen erreicht, schlägt sich gleichmäßig auf den Meeresboden nieder, ohne sich in besonderen Gebieten zu konzentrieren.

δ) Veränderungen der kosmischen Strahlungsintensität können mit ausreichender Genauigkeit durch eine Linearfunktion der Zeit dargestellt werden.

Es ist zweckmäßig, die Tiefe einer Ablagerungsschicht nicht in Zentimetern, sondern in g/cm², dem Trockengewicht des darüberliegenden Sedimentes, zu messen. Die Messungen kann man dann wie folgt zusammenfassen:

In einer Tiefe von $x_2 = 31{,}2$ g/cm² findet man

$p_2 = (1{,}56 \pm 0{,}43) \cdot 10^{10}$ Be^{10}-Kerne pro Gramm getrockneten Sedimentes.

Die Konzentration in einer Tiefe von

$$x_1 = 8{,}5 \text{ g/cm}^2$$

und

$$x_3 = 350 \text{ g/cm}^2$$

steht im Verhältnis

$$p_1/p_3 = 1{,}75 \pm 0{,}75 .$$

Da wir nicht genügend Messungen besitzen, um den gesamten Verlauf der Konzentration längs des Bohrkernes zu bestimmen, können wir Gl. (6) nicht benutzen. Daher werten wir die Messungen auf zwei verschiedene Weisen aus:

a) Wir machen die Annahme, daß sowohl die Primärstrahlung als auch die Ablagerungsgeschwindigkeit zeitlich konstant geblieben sind und berechnen aus den Meßwerten die jährliche Niederschlagsmenge von Be^{10} und die Ablagerungsgeschwindigkeit des Sedimentes.

Da $dx/dt = S$ und auch $n(t) = n_0$ konstant ist, läßt sich Gl. (1) umschreiben:

$$S p(x) = n_0 e^{-x/S\lambda} .$$

Wenn man die Meßwerte einsetzt, erhält man:

$$S = \frac{x_3 - x_1}{\lambda \log (p_1/p_3)} = 0{,}156 \text{ mg pro Jahr}$$

$$n_0 = S p_2 (p_1/p_3)^{x_2/(x_3 - x_1)} = 2{,}55 \cdot 10^6 \ldots .$$

Die so errechnete heutige Niederschlagsmenge von Be^{10} stimmt innerhalb der Fehlergrenze sehr gut mit dem im zweiten Kapitel aus ganz unabhängigen Messungen abgeleiteten Wert von $2{,}35 \cdot 10^6$ Kernen/Jahr cm²

überein. Die Meßfehler erlauben eine untere Grenze von ungefähr 0,095 mg pro Jahr für die Geschwindigkeit der Sedimentsablagerung und von $1{,}1 \cdot 10^6$ Kernen pro Jahr pro cm^2 für die heutige Ablagerungsgeschwindigkeit des Be^{10} anzusetzen; die Meßwerte sind jedoch noch zu ungenau, um mit dieser Methode die Bestimmung von oberen Grenzwerten zu ermöglichen.

Die wahrscheinlichste Sedimentationsablagerungsgeschwindigkeit S entspricht einem Wachstum von ungefähr 5,5 mm in 1000 Jahren und ist daher von der erwarteten Größenordnung, obgleich etwas höher als die heute von vielen Tiefseeforschern bevorzugte Ablagerungsgeschwindigkeit von 1 bis 3 mm pro 1000 Jahren. Die Messungen sind daher mit der Annahme vereinbar, daß die Primärstrahlung für eine Zeitspanne, die dem wahrscheinlichen Alter der tiefsten untersuchten Schicht, nämlich 2,2 Millionen Jahren, entspricht, konstant geblieben ist.

Wir können die Ergebnisse auch in der folgenden Weise auswerten:

b) Wir halten an der Annahme fest, daß die Ablagerungsgeschwindigkeit zeitlich unverändert geblieben ist. Für die heute stattfindende Niederschlagsmenge von Be^{10} benutzen wir den im zweiten Kapitel auf Grund der Be^7-Analysen ermittelten Wert. Wir bestimmen aus den Be^{10}-Analysen sowohl die Geschwindigkeit eventueller Änderungen in der Primärstrahlung als auch die Ablagerungsgeschwindigkeit der Sedimente.

Wir benutzen für die Niederschlagsmenge von Be^{10}: $n(t) = n_0(1 + \beta t/\lambda)$

$$(n_0 = 2{,}35 \cdot 10^6 \text{ Kerne pro cm}^2 \text{ pro Jahr})$$

Gl. (1) und (3) ergeben dann:

$$p(x) = \frac{n_0}{S}\left(1 + \frac{\beta x}{S\lambda}\right) e^{-x/S\lambda}.$$

Man erhält dann zwischen den Meßwerten die Beziehung:

$$\frac{n_0 - n(T)}{n_0} = -\frac{\beta x_3}{S\lambda} = \frac{x_3}{x_2}\left(1 - \frac{S p_2}{n_0} e^{x_2/S\lambda}\right) = \frac{(p_1/p_3)\, e^{(x_1 - x_3)/S\lambda} - 1}{(p_1/p_3)\, e^{(x_1 - x_3)/S\lambda} - x_1/x_3},$$

wobei $T = \frac{x_3}{S}$ das Alter der tiefsten von uns gemessenen Schicht darstellt. Wenn man die Meßwerte einsetzt, ergibt sich:

$$T = 2{,}45 \text{ Millionen Jahre}; \quad S = 0{,}143 \text{ mg/Jahr} = 5{,}1 \text{ mm pro 1000 Jahre}$$
$$\text{und } n(T) = 1{,}045\, n_0.$$

Wenn wir die angegebenen Meßfehler benutzen, um sowohl untere als auch obere Grenzwerte abzuschätzen, erhalten wir als extreme, mit den

Messungen zu vereinbarende Werte:

$T = 3{,}2$ Millionen Jahre; $S = 3{,}9$ mm/1000 Jahre; $n(T) = 0{,}90\, n_0$ und

$T = 1{,}67$ Millionen Jahre; $S = 7{,}5$ mm/1000 Jahre; $n(T) = 1{,}55\, n_0$.

Man sieht, daß das untere Ende des Probezylinders in 13,55 m Tiefe einem Alter von ungefähr anderthalb bis drei Millionen Jahren entspricht. Die kosmische Strahlung sollte ziemlich genau so groß gewesen sein wie heute. Sie könnte vor etwa anderthalb Millionen Jahren um 50% größer, aber selbst vor 3 Millionen Jahren kaum kleiner gewesen sein als heute.

Zusammenfassend lassen sich also zunächst die folgenden Aussagen machen:

Falls es gelingt, dem Meeresboden Proben zu entnehmen, welche während einer Zeitspanne, die mehrere Halbwertszeiten des Be^{10} einschließt, ungestört aufgebaut worden sind, ist es möglich, eventuelle Veränderungen in der kosmischen Strahlungsintensität bis zu einer Zeit zu verfolgen, die dem Alter des tiefstgelegenen Probeteiles entspricht. Das Resultat läßt sich nachprüfen, da Proben aus verschiedenen Gegenden des Ozeans übereinstimmende Resultate ergeben müssen. Falls man aus der Verteilung der Radioaktivität schließen darf, daß das Beryllium sich innerhalb des Sedimentes nicht durch Diffusion ausgebreitet hat, läßt sich auch eine eventuelle Änderung der Ablagerungsgeschwindigkeit der Sedimente bestimmen. Die bisher vorliegenden Messungen, die noch der Nachprüfung durch weitere Versuche bedürfen, zeigen, daß sich die Intensität der kosmischen Primärstrahlung seit etwa anderthalb bis 3 Millionen Jahren gar nicht oder nur sehr langsam verändert hat. Die Ablagerungsgeschwindigkeit der Tiefseesedimente kann man innerhalb eines Faktors von der Größenordnung zwei bestimmen. Das Ergebnis ist mit den vorherrschenden Abschätzungen nicht im Widerspruch.

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Professor PETTERSON, Dr. KULLBERG und Dr. F. KOCZY vom schwedischen Institut für Meeresforschung seinen Dank aussprechen, nicht nur für die Überlassung der wertvollen Tiefseeproben, sondern auch für Gespräche, welche ihn in die schwierigen Fragen, die mit der Chronologie des Seebodens verbunden sind, einführten. Sie sind jedoch für die hier gemachten, möglicherweise mit Fehlern behafteten Anwendungen nicht verantwortlich.

Literatur

[1] PETERS, B.: Proc. Ind. Acad. Sci. **41**, 67 (1955). — [2] GOEL, P. S., D. P. KHARKAR, D. LAL, N. NARSAPPAYA, B. PETERS and V. YATIRAJAM: J. of Deep-Sea Res. (im Druck). — [3] ARNOLD, J. R.: Science, Lancaster, Pa. **124**, 584 (1956). — [4] ARNOLD, J. R., and H. AL SALIH: Science, Lancaster, Pa. **121**, 451 (1955). — [5] GOEL, P. S., S. JHA, D. LAL, P. RADHAKRISHNA and RAMA: Nuclear Physics **1**, 196 (1955). — [6] CRUIKSHANK, A. J., G. COWPER and W. E. GRUMITT: Canad. J. Chem. **34**, 214 (1956). — [7] MARQUEZ, L., N. L. COSTA: Nuovo Cim. **2**, 1038 (1955). — [8] LAL, D., N. NARSAPPAYA and P. K. ZUTSHI: Nuclear

Physics (im Druck). — [*9*] Goel, P. S.: Nature, Lond. **178**, 1458 (1956). — [*10*] Rama u. P. K. Zutshi: Private Mitteilung. — [*11*] Simpson, J. A., H. W. Babcock and H. D. Babcock: Phys. Rev. **98**, 1402 (1955). — Babcock, H. W., and H. D. Babcock: Astrophys. J. **121**, 349 (1955). — [*12*] Morrison, P.: Phys. Rev. **101**, 1397 (1956). — [*13*] Parker, E. M.: Phys. Rev. **103**, 1518 (1956). — [*14*] Forbush, S. F.: J. Geophys. Res. **59**, 525 (1954). — [*15*] Meyer, P., and J. A. Simpson: Phys. Rev. **99**, 1517 (1955). — [*16*] Neher, H. V.: Phys. Rev. **103**, 228 (1956). — [*17*] Dorman, L. I.: Izv. Akad. Nauk, SSSR. **20**, 24 (1956). — [*18*] Kulp, J. L., and H. L. Volchok: Phys. Rev. **90**, 713 (1953). — [*19*] Libby, W. F.: Radiocarbon Dating. Univ. of Chicago Press 1952. — [*20*] Dalton, J. C., F. A. Paneth, P. Reasbeck, S. J. Thompson and K. I. Mayne: Nature, Lond. **172**, 1168 (1953). — [*21*] Deutsch, S., F. G. Houtermans and E. E. Picciotto: Geochimica et Cosmochimica Acta **10**, 166—184 (1956). — [*22*] Morrison, P., S. Olbert and B. Rossi: Phys. Rev. **94**, 440 (1954). — [*23*] Pickelner, S. B.: Third Conference on Cosmogony. Moscow 1953. — [*24*] Burbridge, G. R.: Phys. Rev. **101**, 906 (1956). — [*25*] Peters, B.: Abh. der Internationalen Konferenz über Kosmische Strahlung, Guanajuato, Mexico, Sept. 1955 (unveröffentlicht). — [*26*] Bradt, H. L., and B. Peters: Phys. Rev. **80**, 943 (1950). — [*27*] Brown, W. W.: Phys. Rev. **93**, 528 (1954). — [*28*] Fuller, M. O.: Univ. of Calif. Report UCLR 2699, 1954. — [*29*] Picciotto, E., and N. Isaac: Nature, Lond. **171**, 742 (1953). — [*30*] Pettersson, H.: The Ocean Floor. Yale Univ. Press 1954.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 112—127 (1957)

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

ZEEMAN-Effekt und Kristallfeld des hexagonalen Europiumäthylsulfats*

Von

K.-H. HELLWEGE, U. JOHNSEN, H. G. KAHLE und G. SCHAACK

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. November 1956)

Der ZEEMAN-Effekt des sichtbaren Absorptionsspektrums wird bei tiefen Temperaturen mit hoher Auflösung und polarisiertem Licht untersucht. Die entarteten Terme spalten linear auf, wenn das Magnetfeld parallel zur Kristallachse liegt. Die Aufspaltung beginnt dagegen quadratisch, wenn Magnetfeld und Kristallfeld gekreuzt sind. Die Intensität einiger Linien hängt dann stark vom Magnetfeld ab. Die Beobachtungen werden durch eine Störungsrechnung erster Näherung mit Kristallfeld und Magnetfeld als Störung des Eu-Ions vollständig beschrieben. — Der g-Faktor der angeregten Terme wird zu $g = 1{,}49 \pm 0{,}01$ bestimmt. Dadurch wird die frühere Deutung dieser Terme als $^5D_1$ und $^5D_2$ bestätigt. Die Lage eines im Spektrum nicht beobachtbaren Terms wird aus dem quadratischen ZEEMAN-Effekt eines anderen Terms bestimmt.

I. Einleitung

Die im sichtbaren Spektralbereich beobachteten Absorptionslinien des dreiwertigen Europium-Ions sind von HELLWEGE [*3*] als Übergänge von den Komponenten $J = 0, 1$ des Grundterms ^7F zu den Komponenten $J = 0, 1, 2$ eines Multipletts ^5D gedeutet worden. Spätere Untersuchungen [*6*], [*9*] haben diese Interpretation bestätigt. Ihnen allen ist gemeinsam, daß für die Deutung nur die Anzahl und die Polarisation der Spektrallinien herangezogen werden. Hieraus lassen sich theoretisch [*4*] nur die Werte der Drehimpulsquantenzahl J, nicht aber die der Bahnquantenzahl L und der Spinquantenzahl S ableiten. Für den Grundterm $^7F_0$ sind auch diese Werte ($L = 3$, $S = 3$) durch magnetische Messungen seit langem gesichert [*10*]. Für die drei angeregten Terme mußte die Klassifikation als Multiplett ^5D noch überprüft werden. Deshalb wurde der ZEEMAN-Effekt untersucht. Besonderer Wert wurde dabei auf die theoretische Beschreibung des Falles gelegt, bei dem Kristallfeld und Magnetfeld gekreuzt sind. Da diese Untersuchung die Annahme ^5D stützt, werden in der folgenden Darstellung die angeregten Terme von vornherein mit $^5D_{0,1,2}$ bezeichnet.

---

* Vorgetragen am 7. 9. 1956 auf der Physikertagung in München.

II. Experimentelle Hilfsmittel

Untersucht wurden Einkristalle des hexagonalen Äthylsulfats $Eu(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ mit polarisiertem Licht. Die Spektren wurden an einem ROWLAND-Konkavgitter mit folgenden Daten photographiert: Radius 644,1 cm, Strichzahl 81000, Gitterkonstante 1/591,4 mm, Dispersion 0,84 Å/mm in der dritten Ordnung. Dabei wurden in stigmatischer Abbildung nach RUNGE und MANNKOPFF [8] jeweils zwei orthogonal zueinander linear polarisierte Spektren durch ein Wollastonprisma erzeugt. Bei den Aufnahmen befand sich der Kristall zwischen den Polen eines WEISSschen Elektromagneten (Lieferfirma: Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich) bei Feldstärken bis zu 34000 Oe zum Teil in Kühlbädern von flüssiger Luft bei verschiedenem Dampfdruck und von flüssigem Helium. Eine Korrektur der magnetischen Feldstärke infolge der paramagnetischen Magnetisierung des Kristalls oder der flüssigen Luft würde die Fehlergrenze der Messungen nicht überschreiten und wurde deshalb unterlassen.

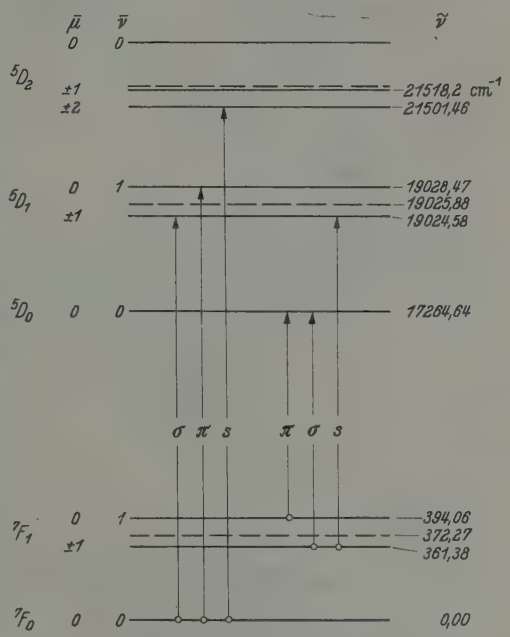


Fig. 1. Termschema des Eu^{+++}-Ions im hexagonalen $Eu(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ bei 294 °K mit den beobachteten Übergängen. Es bedeuten: $\bar{\mu}, \bar{\nu}$ Symmetriequantenzahlen, $\sigma(s)$ bzw. π magnetische (elektrische) Dipole senkrecht bzw. parallel zur hexagonalen Drehinversionsachse. Gestrichelt sind die Schwerpunkte der einzelnen Termgruppen eingezeichnet. Die Komponente $^5D_2$, $\bar{\mu} = \pm 1$ wurde aus dem ZEEMAN-Effekt bestimmt (s. Ziff. IV 5b). Die Lage der Komponente $^5D_2$, $\bar{\mu} = 0$ und die Lage des Schwerpunktes sind unbekannt

III. Experimentelle Ergebnisse

1. Ohne Magnetfeld. In Fig. 1 sind die bei Zimmertemperatur beobachteten Übergänge durch elektrische und magnetische Dipolstrahlung in das Termschema eingetragen. Bei tiefen Temperaturen sterben die von $^7F_1$ ausgehenden Übergänge aus. Die Symmetriequantenzahlen $\bar{\mu}$* und $\bar{\nu}$** sind der 6-zähligen Inversionsachse I_6^z und der dazu senkrechten 2-zähligen Inversionsachse I_2^y (= Spiegelebene) der Punktsymmetrie D_{3h} der

* In früheren Arbeiten auch μ_I genannt.

** In früheren Arbeiten ist auch $e^{i\bar{\nu}\pi} = S$ benutzt.

Eu-Ionen zugeordnet (vgl. Ziff. IV). Entartete Terme sind an zwei $\bar{\mu}$-Werten kenntlich, führen aber keinen $\bar{\nu}$-Wert. Die Übergänge befolgen die für $\bar{\mu}$ und $\bar{\nu}$ gültigen Auswahlregeln [4]. Bei abnehmender Temperatur verschieben sich die Linien monoton nach langen Wellen, s. Fig. 2. Strukturänderungen, außer der normalen thermischen Kontraktion, finden also bei tiefen Temperaturen nicht statt.

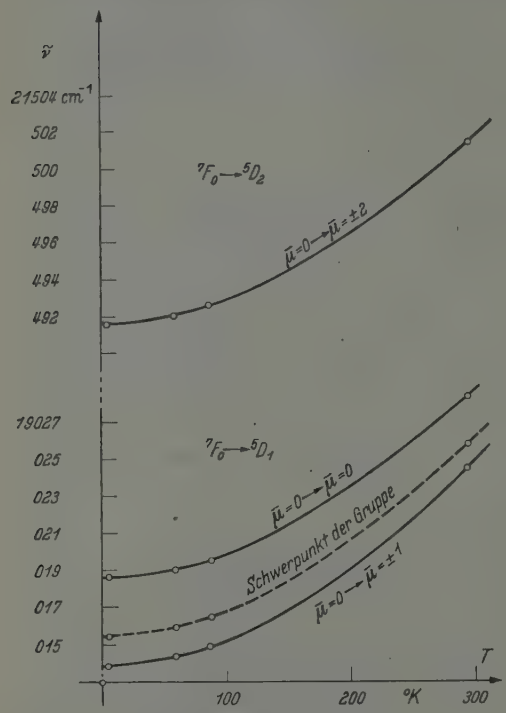


Fig. 2. Verschiebung der Übergänge $^7F_0 \to {}^5D_{1,2}$ mit der Temperatur

2. Magnetfeld parallel zur Kristallachse I_6^z. Im achsenparallelen Magnetfeld zeigen zwei der drei Absorptionslinien einen *streng* linearen Zeeman-Effekt, während die dritte unbeeinflußt bleibt. Fig. 3 gibt die Spektren, Fig. 4 die gemessene Aufspaltung der Terme als Funktion der magnetischen Feldstärke wieder. $^7F_0$ bleibt unbeeinflußt.

3. Magnetfeld senkrecht zur Kristallachse. In diesem Fall ist aus Symmetriegründen kein linearer Zeeman-Effekt zu erwarten [5]. Da aber ein genügend starkes Magnetfeld stets die Entartung aufhebt, muß mit einer nichtlinearen Aufspaltung der entarteten Terme gerechnet werden. Der Grundzustand $^7F_0$ bleibt wieder unbeeinflußt.

Die Fig. 5 gibt die Linien der grünen Gruppe $^7F_0 \to {}^5D_1$ wieder. Die beiden Bilder unterscheiden sich nur dadurch, daß die Kristallachse $X = I_6^z$ zwar in beiden Fällen senkrecht zum Magnetfeld $\vec{H}$, aber jeweils verschieden zur Strahlrichtung $\mathfrak{S}$ der Lichtwelle liegt. Hierdurch wird nur die Intensität der einzelnen Zeeman-Komponenten, aber natürlich nicht die Aufspaltung von $^5D_1$ beeinflußt. Diese ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die Aufspaltung des entarteten Terms ist nicht symmetrisch. Eine der beiden Komponenten (W_{+1}) bleibt sogar fest, die andere (W_{-1}) wird um genau so viel nach unten verschoben wie W_0 nach oben. Diese Verschiebung ist bei kleinen Feldstärken zunächst proportional zu H^2, wird aber schließlich linear in H und geht asymptotisch in die gestrichelt gezeichneten Geraden über. Näheres s. unter Ziff. IV 5a.

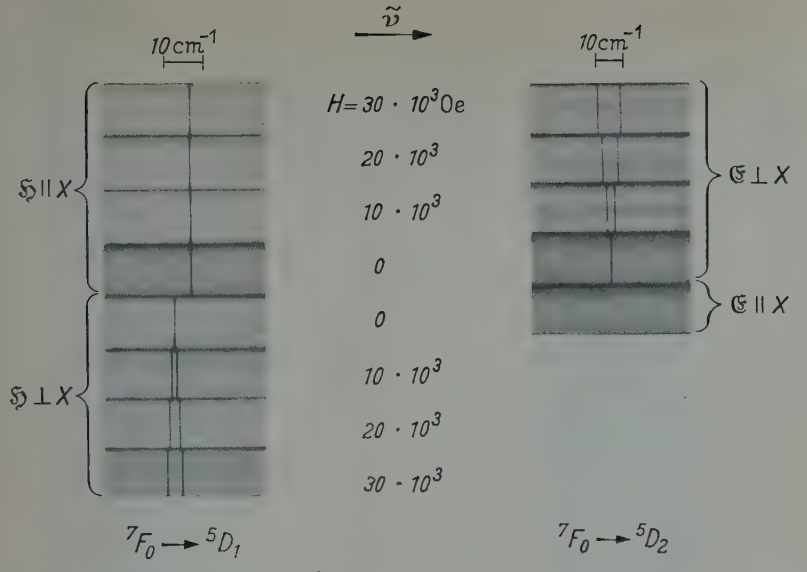


Fig. 3. Absorptionsspektrum und ZEEMAN-Effekt bei achsenparallelem Magnetfeld und Einstrahlung senkrecht zur optischen Achse. $T = 87$ °K; $6m$-Konkavgitter, dritte Ordnung, photographisches Positiv. $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ Vektoren der elektrischen und magnetischen Feldstärke in der Lichtwelle der Strahlrichtung $\mathfrak{S}$, X optische Achse, $\vec{H}$ äußeres magnetisches Feld

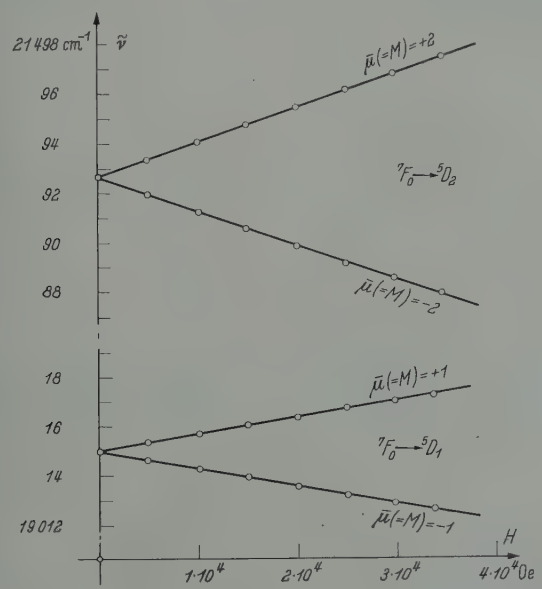


Fig. 4. ZEEMAN-Effekt an $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$ bei $\vec{H} \parallel X$; $T = 87$ °K. Die gemessene Aufspaltung ist der Aufspaltung der angeregten Terme $^5D_{1,2}$ gleichzusetzen, da der Grundterm $^7F_0$ vom Magnetfeld nicht beeinflußt wird. Die angegebenen $\bar{\mu}$-Werte, die hier mit den Werten der magnetischen Quantenzahl M identisch sind, kennzeichnen die angeregten Zustände

Da ein senkrecht zur Achse stehendes Magnetfeld die Symmetrie des Systems aufhebt, werden auch die symmetriebedingten Auswahlregeln für Strahlung aufgehoben. Es sind also neben den Aufspaltungen auch Intensitätsänderungen im Spektrum zu erwarten, und zwar nach Maßgabe des Verhältnisses von Magnetfeldstärke zu Kristallfeldstärke. Dem

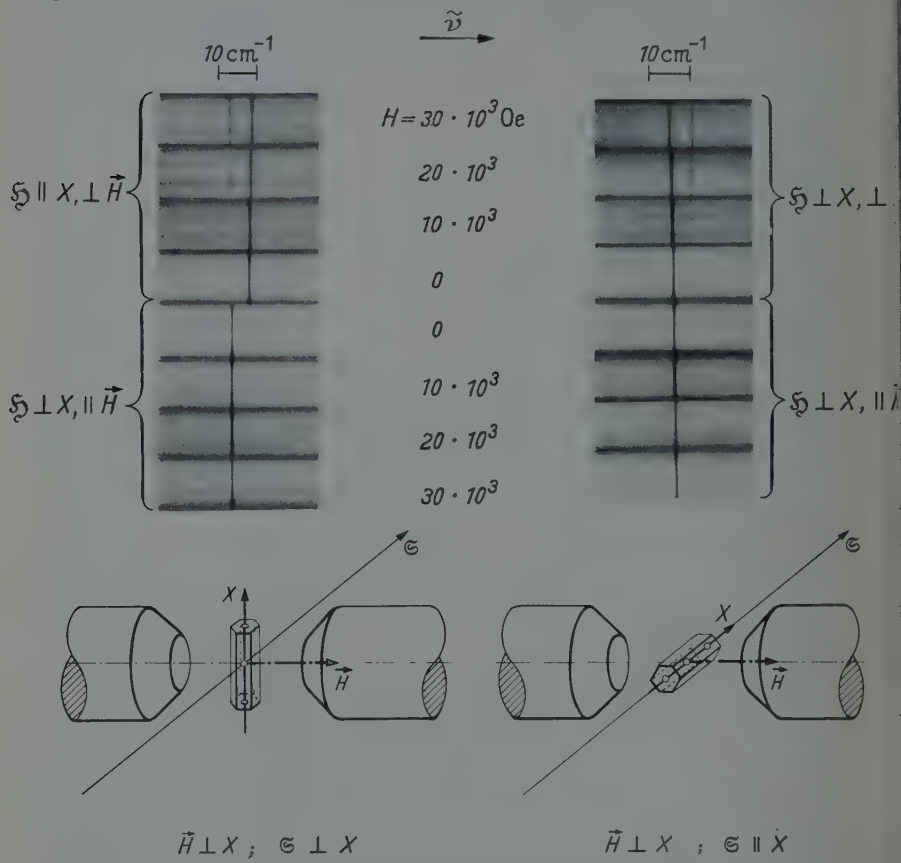


Fig. 5. Zeeman-Effekt des Übergangs $^7F_0 \rightarrow {}^6D_1$. Magnetfeld senkrecht zur Kristallachse. $T = 87$ °K. Unter den Spektren ist jeweils die Lage des Kristalls zu Strahl- und Magnetfeldrichtung gezeichnet. Aufnahmetechnik und Darstellung wie in Fig. 3

entspricht in Fig. 5 das Auftreten von Linien, die Übergängen zu den Komponenten W_0 bzw. W_{-1} entsprechen, in Polarisationsrichtungen, in denen diese Übergänge ohne Magnetfeld verboten sind. (Näheres unter Ziff. IV 5 a.)

Die einzige Linie im Blauen $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ wird erstaunlicherweise innerhalb der Meßgenauigkeit nicht aufgespalten, obwohl der obere Term entartet ist. Es erfolgt nur eine schwache ($\sim$0,3 cm^{-1} bei $H = 30000$ Oe)

Verschiebung proportional H^2 nach langen Wellen. Die Abweichung der Meßpunkte in Fig. 6b von der eingezeichneten Ausgleichsparabel liegt innerhalb der Fehlergrenze der Messungen.

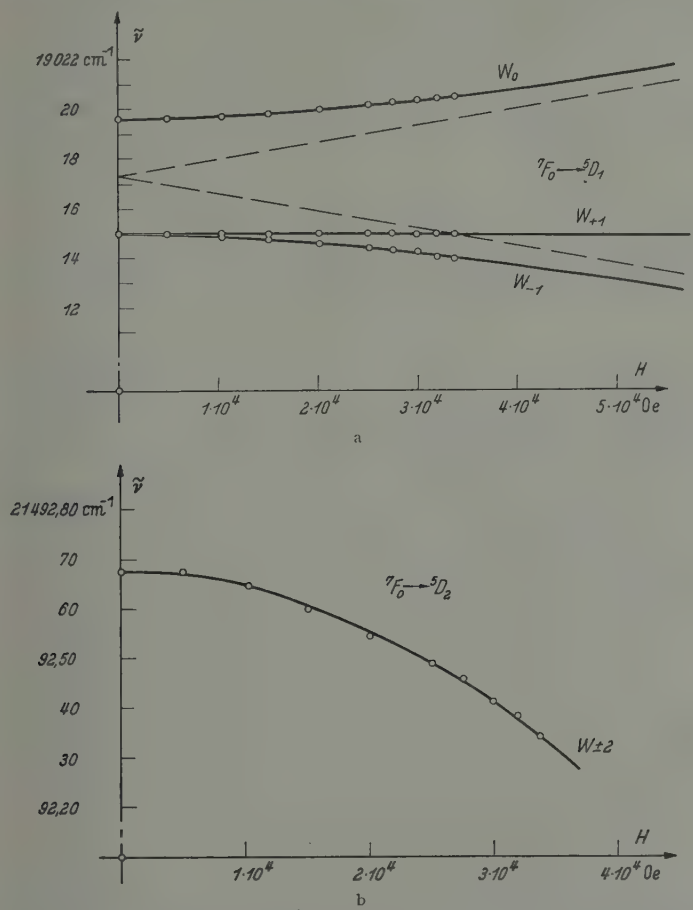


Fig. 6a u. b. ZEEMAN-Effekt an $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$; $\vec{H} \perp X$; $T = 87$ °K. a: Übergang $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Die eingezeichneten Kurven stellen die in Ziff. IV 5a errechneten Verschiebungen des Terms $^5D_1$ dar. Die Buchstaben W_i kennzeichnen den Zusammenhang mit Gl. (21). Gestrichelt sind die dem ZEEMAN-Effekt des freien Eu^{+++}-Ions entsprechenden Aufspaltungen, in die die Eigenwerte W_0 bzw. W_{-1} für große magnetische Feldstärken oder verschwindendes Kristallfeld asymptotisch einmünden. b: Übergang $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Eingezeichnet ist die Ausgleichsparabel

IV. Theoretische Deutung

1. Vorbemerkung: Aufgabe. Die theoretische Analyse der Beobachtungen hat von der z.B. aus Fig. 3 leicht ersichtlichen Tatsache auszugehen, daß die von den stärksten Magnetfeldern und die vom elektrischen Kristallfeld erzeugten Termaufspaltungen von gleicher Größenordnung

sind. Man hat also vom freien Ion mit dem Hamilton-Operator $\mathscr{H}_0$ und den Eigenzuständen $\psi_{\gamma J M}$ auszugehen und die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld (Operator $\mathfrak{K}$) und dem äußeren Magnetfeld (Operator $\mathscr{H}^P$) als Störung einzuführen. Es ist also

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathfrak{K} + \mathscr{H}^P = \mathscr{H}_0 + \mathfrak{F}. \tag{1}$$

Dabei ist die paramagnetische Energie gegeben durch die Bahn- und Spindrehimpulse gemäß

$$\mathscr{H}^P = -\mathfrak{M} \cdot \vec{H} = +\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\vec{L} + 2\vec{S}\right) \cdot \vec{H}. \tag{2}$$

($\mathfrak{M}$ = magnetisches Moment, $\vec{H}$ = magnetische Feldstärke). Die Kristallfeldenergie schreibt sich speziell in diesem Fall in der Form

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_{20} + \mathfrak{K}_{40}. \tag{3}$$

Hierbei sind die $\mathfrak{K}_{lm}$* Einstellenergien des Aufions in 2^l-Polfeldern der Umgebung, die von den Elektronenkoordinaten wie die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ abhängen, vgl. etwa [6]. Der Ausdruck (3) stellt den auf Terme mit $J = 2$ wirksamen Teil einer Reihe dar, von welcher das erste Glied $\mathfrak{K}_{00}$ weggelassen wurde, da es kugelsymmetrisch ist und deshalb nicht zur Aufspaltung beiträgt, und die $\mathfrak{K}_{lm}$ mit $l > 4$ fortgelassen sind, weil in erster Näherung nur $\mathfrak{K}_{lm}$ mit $l \leq 2J$ wirken. Für Terme mit $J = 1$ entfällt also auch das Glied $\mathfrak{K}_{40}$. Tatsächlich kann man sich auf die Störungsrechnung erster Näherung beschränken, weil die Termverschiebungen durch $\mathfrak{F}$ immer klein gegen die Abstände der Terme im freien Ion sind. Der Ausdruck (3) ist rotationssymmetrisch um die Kristallachse ($X = I_6^z = z$-Achse), d.h. in erster Näherung können die betrachteten Elektronenterme wegen ihrer kleinen Drehimpulse J die hexagonale Kristallachse von einer rotationssymmetrischen Achse nicht unterscheiden. Dem liegt bereits die Tatsache zugrunde, daß die Punktsymmetrie des Kristallfeldes C_{3h} (Quantenzahl $\bar{\mu}$), in guter Näherung sogar D_{3h} (Quantenzahlen $\bar{\mu}$ und $\bar{\nu}$) ist [7]. Für beide Symmetrien gilt der Ausdruck (3), sie sind durch die beschriebenen Experimente nicht unterscheidbar.

2. Die Säkulargleichung. Von den nichtverschwindenden Matrixelementen von $\mathfrak{K}$ mit den $\psi_{\gamma J M}$ interessieren uns nur die hier für die Störungsrechnung erster Näherung gebrauchten, das sind allein die

$$(\psi_{\gamma J M}, \mathfrak{K}\psi_{\gamma J M}) = K_{\gamma J M, \gamma J M}, \qquad M = 0, 1, 2. \tag{4}$$

Beim Operator $\mathscr{H}^P$, d.h. beim Operator $\mathfrak{M}$ interessieren uns mit Rücksicht auf die später zu berechnende magnetische Dipolstrahlung *alle*

* In früheren Arbeiten V_{lm} genannt.

nicht verschwindenden Elemente. Das sind, wenn man den Vektor $\mathfrak{M}$ in der Form

$$\begin{aligned}\mathfrak{M} &= \tfrac{1}{2}(M_x - iM_y)(\mathfrak{x}_0 + i\mathfrak{y}_0) + \tfrac{1}{2}(M_x + iM_y)(\mathfrak{x}_0 - i\mathfrak{y}_0) + M_z \cdot \mathfrak{z}_0 \\ &= \tfrac{1}{2} M_- \mathfrak{x}_+ + \tfrac{1}{2} M_+ \mathfrak{x}_- + M_z \mathfrak{z}_0\end{aligned}$$

in Komponenten nach den Einheitsvektoren $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$, $\mathfrak{z}_0$ zerlegt, nur die folgenden $(\psi_{\gamma JM}, \mathfrak{M}\psi_{\gamma' J' M'}) = (\gamma JM | \mathfrak{M} | \gamma' J' M')$:

$J' = J$:

$$\left.\begin{aligned}&(\gamma JM | \mathfrak{M} | \gamma', J, M \mp 1) \\ &\qquad = -\frac{e^{i\delta}}{2} \mu_B g(\gamma J, \gamma' J) \sqrt{(J \pm M)(J \mp M + 1)}\,(\mathfrak{x}_0 \mp i\mathfrak{y}_0) \\ &(\gamma JM | \mathfrak{M} | \gamma' JM) = -\mu_B g(\gamma J, \gamma' J) \cdot M \cdot \mathfrak{z}_0\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

$J' = J - 1$:

$$\left.\begin{aligned}&(\gamma JM | \mathfrak{M} | \gamma', J-1, M \mp 1) \\ &\qquad = \pm \frac{e^{i\delta}}{2} \mu_B g(\gamma J, \gamma' J - 1) \sqrt{(J \pm M)(J \pm M - 1)}\,(\mathfrak{x}_0 \mp i\mathfrak{y}_0) \\ &(\gamma JM | \mathfrak{M} | \gamma' J-1\, M) = -\mu_B g(\gamma J, \gamma J - 1) \sqrt{J^2 - M^2}\, \mathfrak{z}_0 .\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Fälle $J' = J + 1$ lassen sich hieraus berechnen, werden aber später nicht gebraucht. Im folgenden wird der noch freie Phasenfaktor (wie auch bei den $K_{\gamma JM, \gamma JM}$) durch $e^{i\delta} = -1$ festgelegt. Die für die Störungsrechnung gebrauchten Matrixelemente von $\mathscr{H}^P$ sind dann

$$\left.\begin{aligned}(\gamma JM | \mathscr{H}^P | \gamma JM \pm 1) &= -\tfrac{1}{2} \mu_B g(\gamma J, \gamma J) \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} \cdot H_\pm \\ (\gamma JM | \mathscr{H}^P | \gamma JM) &= M \mu_B \cdot g(\gamma J, \gamma J) \cdot H_z\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

mit

$$H_\pm = H_x \pm i H_y$$

und

$$-\mathscr{H}^P = \tfrac{1}{2} M_- H_+ + \tfrac{1}{2} M_+ H_- + M_z H_z .$$

Mit (4) und (7) lassen sich die Säkulardeterminanten für die einzelnen Terme sofort anschreiben. Die Fälle $^7F_0$ und $^5D_0$ sind trivial: weder das Kristallfeld noch das Magnetfeld führen in dieser Näherung zu einer Energieänderung.

Im Fall $J = 1$ ($^5D_1$ bzw. $^7F_1$) gilt

$$\begin{vmatrix} K_{11} + g\mu_B H_z - W & -\frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B H_- & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B H_+ & K_{00} - W & -\frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B H_- \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} g\mu_B H_+ & K_{11} - g\mu_B H_z - W \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

und im Fall $J = 2\,(^5D_2)$ verschwindet die Determinante (9)

$$\begin{vmatrix} K_{22}+2g\mu_B H_z-W & -g\mu_B H_- & 0 & 0 & 0 \\ -g\mu_B H_+ & K_{11}+g\mu_B H_z-W & -\frac{\sqrt{6}}{2}g\mu_B H_- & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}g\mu_B H_+ & K_{00}-W & -\frac{\sqrt{6}}{2}g\mu_B H_- & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{2}g\mu_B H_+ & K_{11}-g\mu_B H_z-W & -g\mu_B H_- \\ 0 & 0 & 0 & -g\mu_B H_+ & K_{22}-2g\mu_B H_z- \end{vmatrix}$$

In beiden Fällen ist abgekürzt jeweils

$$\left.\begin{aligned} K_{\gamma JM,\gamma JM} &= K_{MM} \\ g(\gamma J,\gamma J) &= g \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

geschrieben.

3. Matrixelemente des Kristallfeldes. Die Säkulardeterminanten (8) und (9) liefern im Grenzfall $H = 0$ die Matrixelemente des Kristallfeldes aus den Energien W_i zu:

$$W_0 = K_{00}; \quad W_{\pm 1} = K_{11}; \quad W_{\pm 2} = K_{22}.$$

Diese Matrixelemente sind wegen der Bedingung

$$\sum_{i=J}^{-J} W_i = 0 \tag{11}$$

vom Schwerpunkt der Termkomponenten (in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet) aus zu messen, d.h. nur bei $^5D_1$ und $^7F_1$ spektroskopisch aus den Lagen der Spektrallinien im Spektrum zu bestimmen. Ihre Werte ergeben sich bei Zimmertemperatur zu

$$\frac{K_{00}}{hc} = 2{,}59\,\mathrm{cm}^{-1} \quad \text{bei} \quad {}^5D_1$$

$$\frac{K_{00}}{hc} = 21{,}67\,\mathrm{cm}^{-1} \quad \text{bei} \quad {}^7F_1.$$

In beiden Fällen ist wegen (11)

$$K_{00} = -2K_{11}. \tag{12}$$

Der größere Wert bei $^7F_1$ gegenüber $^5D_1$, d.h. der stärkere Einfluß des Kristallfeldes auf den F-Term bei gleichem J ist schon von Giesekus [1] diskutiert worden. Die Temperaturabhängigkeit von K_{00} bei $^5D_1$ ist in Tabelle 1 wiedergegeben. In ihr drückt sich die thermische Kontraktion des Gitters bei abnehmender Temperatur und die dabei erfolgende Zunahme der Kristallfeldenergie $\mathfrak{K}_{20}$ aus.

Tabelle 1

Temperatur	4,2	59	87	294	°K
$\frac{K_{00}}{hc}$	3,20	3,16	3,09	2,59	cm^{-1}

In der Gruppe $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ wird nur der Übergang zu dem entarteten Term $\bar{\mu} = \pm 2$ beobachtet, dessen Kristallenergie gleich $W_{\pm 2} = K_{22}$ ist. Da die Lage der Komponenten W_0, $W_{\pm 1}$ und damit der Schwerpunkt unbekannt ist, kann K_{22} nicht bestimmt werden. Wir werden aber später die Größe $K_{11} - K_{22}$, d.h. die Lage des Terms mit $\bar{\mu} = \pm 1$ aus dem ZEEMAN-Effekt bestimmen, s. Ziff. IV 5 b.

4. Achsenparalleles Magnetfeld und g-Faktor. In diesem Feld ist

$$H_+ = H_- = 0, \qquad H_z = H,$$

und die Säkulardeterminanten werden diagonal. Man erhält für $J = 1$ ($^5D_1$ bzw. $^7F_1$) die Säkulargleichung

$$[(K_{11} - W)^2 - (g\mu_B H)^2][K_{00} - W] = 0 \tag{13}$$

mit den Eigenwerten und Eigenzuständen

$$W_0 = K_{00}; \qquad (\bar{\mu} = 0); \qquad u_0 = \psi_{\gamma 10} \tag{14a}$$

$$W_{\pm 1} = K_{11} \pm g\mu_B H; \quad (\bar{\mu} = \pm 1); \quad u_{\pm 1} = \psi_{\gamma 1 \pm 1}. \tag{14b}$$

Entsprechend ergibt sich für $J = 2$ ($^5D_2$)

$$[(K_{22} - W)^2 - (2g\mu_B H)^2][(K_{11} - W)^2 - (g\mu_B H)^2][K_{00} - W] = 0 \tag{15}$$

mit den Eigenwerten und Eigenzuständen

$$W_0 = K_{00} \qquad (\bar{\mu} = 0) \qquad u_0 = \psi_{\gamma 20} \tag{16a}$$

$$W_{\pm 1} = K_{11} \pm g\mu_B H \qquad (\bar{\mu} = \pm 1) \qquad u_{\pm 1} = \psi_{\gamma 2 \pm 1} \tag{16b}$$

$$W_{\pm 2} = K_{22} \pm 2g\mu_B H \quad (\bar{\mu} = \pm 2) \quad u_{\pm 2} = \psi_{\gamma 2 \pm 2} \tag{16c}$$

wovon nur (16c) beobachtbar ist.

Man erwartet also in der grünen wie in der blauen Liniengruppe entweder keinen oder den ZEEMAN-Effekt des freien Europiumions mit in der benutzten Näherung streng linearer Aufspaltung*. Das stimmt mit

* Der quadratische ZEEMAN-Effekt zweiter Näherung läßt sich abschätzen; er bleibt bei $H = 30000$ Oe noch in der Größenordnung von 10^{-2} cm^{-1}, d.h. innerhalb der Meßfehler. Quadratische ZEEMAN-Effekte *erster* Näherung, die von der Mitwirkung des Kristallfeldes herrühren, können erst bei genügend großen Drehimpulsen, nämlich bei $2J \geq p$ (p = Zähligkeit der Kristallachse) auftreten, d.h. in unserem Fall ($p = 6$) erst bei Termen mit $J \geq 3$. Sie sind aber entscheidend bei gekreuzter Orientierung von Kristall und Magnetfeld, s. Ziff. IV 5.

den Messungen überein, s. Fig. 3 und 4. Die Aufspaltung der blauen Linie ist exakt doppelt so groß wie die der grünen. Mit Hilfe von Gl. (14b) und (16c) ergibt sich also für beide angeregten Terme derselbe g-Faktor:

$$g(\gamma 1, \gamma 1) = g(\gamma 2, \gamma 2) = 1{,}49 \pm 0{,}01\,. \tag{17}$$

Tatsächlich muß das auch für $^5D_1$ und $^5D_2$ der Fall sein, wo sich im Fall von RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung

$$g(SLJ, SLJ) = g(2\,2\,1, 2\,2\,1) = g(2\,2\,2, 2\,2\,2) = 1{,}50 \tag{18}$$

ergeben würde. Wir halten deshalb die früher vorgeschlagene Deutung der drei angeregten Terme als $^5D_{0,1,2}$ für berechtigt, vor allem da sie auch die Experimente mit anderer Orientierung des Magnetfeldes richtig beschreibt (s. Ziff. IV 5). Etwas überraschend ist die gute Übereinstimmung des beobachteten g-Werts mit dem für RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung berechneten, da wegen der Größe der Multiplettaufspaltung und wegen der Abweichungen von der LANDÉ-Regel in den Multipletts ([*9*], [*2*]) wohl nur näherungsweise RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung herrscht.

5. Magnetfeld senkrecht zur Kristallachse. In diesem Fall ist

$$\left.\begin{aligned} H_z &= 0 \\ H_\pm &= H(\cos\varphi \pm i \sin\varphi) = H e^{\pm i\varphi}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wobei φ den Winkel zwischen Magnetfeld und x-Achse bezeichnet.

a) Term $^5D_1$. Hier wird nach (8) und (19) die Säkulargleichung zu

$$(K_{11} - W)\,[(K_{00} - W)(K_{11} - W) - (g\mu_B H)^2] = 0 \tag{20}$$

mit den drei Eigenwerten

$$W_{+1} = K_{11} \tag{21a}$$

$$W_{\substack{0\\-1}} = \frac{K_{00} + K_{11}}{2} \pm \frac{K_{00} - K_{11}}{2}\sqrt{1 + v^2}, \tag{21b}$$

wobei das Verhältnis

$$v = \frac{4 g \mu_B H}{3 K_{00}} \tag{22}$$

ein Maß für die relative Stärke von Magnetfeld und Kristallfeld ist. Der mit $g = 1{,}49$ aus (21) berechnete Verlauf der ZEEMAN-Komponenten ist in Fig. 6a bereits eingezeichnet. Da der Grundterm $^7F_0$ des Übergangs $^7F_0 \to {}^5D_1$ vom Magnetfeld nicht beeinflußt wird, muß die berechnete Termaufspaltung von $^5D_1$ mit der gemessenen Linienaufspaltung übereinstimmen, was auch genau der Fall ist und den mit dem achsenparallelen Magnetfeld bestimmten g-Wert stützt. Die Verschiebung von $W_{\substack{0\\-1}}$ läßt sich auf ein in diesen Zuständen vom äußeren Feld induziertes feld-

paralleles magnetisches Moment der Größe

$$m_{\underset{-1}{0}}(H) = -\frac{\partial W_{\underset{-1}{0}}}{\partial H} = \mp g\mu_B \frac{v}{\sqrt{1+v^2}} \tag{23}$$

zurückführen.

Im Grenzfall sehr starker Magnetfelder ($v \to \infty$) muß der Einfluß des Kristallfeldes zurücktreten, d.h. es ist der lineare ZEEMAN-Effekt des freien Ions zu erwarten. In der Tat ist

$$\lim_{H\to\infty} W_{\underset{-1}{0}} = \frac{K_{00}+K_{11}}{2} \pm g\mu_B H \tag{24}$$

und die bei kleinem H quadratisch verschobenen $W_{\underset{-1}{0}}$ gehen asymptotisch in die in Fig. 6a gestrichelt gezeichneten Geraden über.

Im Gegensatz zum achsenparallelen hebt das gekreuzte Magnetfeld die Kristallsymmetrie vollständig auf. Die den W_i zugeordneten Eigenzustände nullter Näherung u_i sind deshalb nicht mehr die $\psi_{\gamma 1 M}$, ($M = 1, 0, -1$), sondern Linearkombinationen aus ihnen, die sich mit Hilfe von (8) durch die folgende unitäre Transformation ergeben:

$$\begin{pmatrix} u_{+1} \\ u_0 \\ u_{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{V}{\sqrt{1+V^2}}\frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{1+V^2}} & \frac{V}{\sqrt{1+V^2}}\frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{1+V^2}}\frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} & \frac{V}{\sqrt{1+V^2}} & \frac{1}{\sqrt{1+V^2}}\frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_{\gamma 11} \\ \psi_{\gamma 10} \\ \psi_{\gamma 1-1} \end{pmatrix}, \tag{25}$$

wobei jedes u_i noch mit einer willkürlichen Phasenkonstanten $e^{i\delta_i}$ multipliziert werden könnte und

$$V = \frac{v}{1+\sqrt{1+v^2}} \tag{26}$$

ist. Hierbei hat v die Bedeutung einer unabhängigen Veränderlichen. Die Eigenzustände nullter Näherung sind damit angepaßt an das Verhältnis von Magnetfeldenergie zu Kristallfeldenergie und sind unabhängig von dem absoluten Betrag beider Energien.

Mit diesen Eigenzuständen und dem Zustand $\psi_{\gamma' 00}$ von $^7F_0$ berechnen sich jetzt leicht die Matrixelemente des magnetischen Moments für die bei den Übergängen $^7F_0 \to {}^5D_1$ absorbierte magnetische Dipolstrahlung. Man erhält unter Anwendung von Gl. (6) auf $J = 1$:

$$\left.\begin{aligned} M_{+1} &= (u_{+1}, \mathfrak{M}\psi_{\gamma' 00}) = \mu_B\, g(\gamma 1, \gamma' 0)\,[\mathfrak{x}_0 \cos\varphi + \mathfrak{y}_0 \sin\varphi] \\ M_0 &= (u_0, \mathfrak{M}\psi_{\gamma' 00}) = \frac{\mu_B\, g(\gamma 1, \gamma' 0)}{\sqrt{1+V^2}}\left[V e^{i\frac{\pi}{2}}(-\mathfrak{x}_0 \sin\varphi + \mathfrak{y}_0 \cos\varphi) + \mathfrak{z}_0\right] \\ M_{-1} &= (u_{-1}, \mathfrak{M}\psi_{\gamma' 00}) = \frac{\mu_B\, g(\gamma 1, \gamma' 0)}{\sqrt{1+V^2}}\left[e^{i\frac{\pi}{2}}(-\mathfrak{x}_0 \sin\varphi + \mathfrak{y}_0 \cos\varphi) - V\mathfrak{z}_0\right]. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Das heißt in Worten:

Dem Übergang $\psi_{\gamma' 00} \to u_{+1}$ entspricht ein linearer Dipol in Richtung des Magnetfeldes, dessen Amplitude vom Magnetfeld unabhängig ist.

Dem Übergang $\psi_{\gamma' 00} \to u_0$ entspricht ein elliptischer Dipol in der zur Magnetfeldrichtung normalen Ebene. Größe und Achsenverhältnis der Ellipse hängen von V, d.h. vom Magnetfeld ab.

Das gleiche gilt für den Übergang $\psi_{\gamma' 00} \to u_{-1}$, nur liegt hier die Ellipse bei gleicher Größe und Form quer zur vorigen und der Umlaufsinn ist gegenläufig. Die beiden Ellipsen sind also orthogonal mit einer Achse in z-Richtung (= Kristallachsenrichtung).

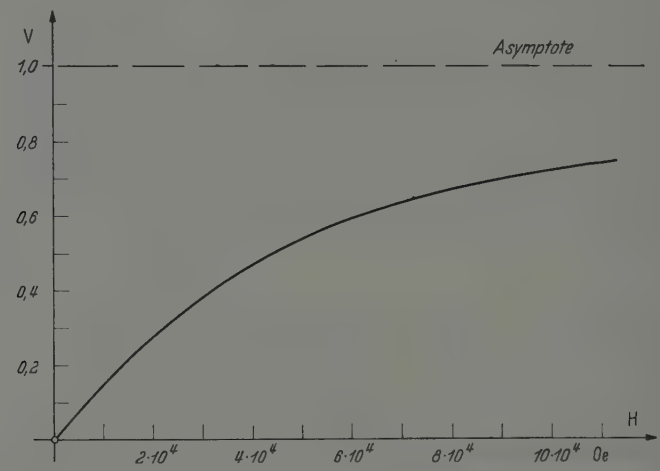


Fig. 7. Achsenverhältnis V der beim senkrecht zur Kristallachse einwirkenden Magnetfeld ... stehenden elliptischen magnetischen Dipole des Übergangs $^7F_0 \to {}^5D_1$. $T = 87$ °K

In beiden Fällen ist das Achsenverhältnis gleich V. Fig. 7 zeigt den Verlauf dieser Funktion mit H. Für $H = 0$ hat man also lineare, für $H \to \infty$, wie es bei vernachlässigbarem Kristallfeld sein muß, zirkulare Dipole. Bei unseren stärksten Feldern war das Achsenverhältnis $V \approx 0{,}4$ vorhanden.

In Fig. 8a—c sind die Dipole der drei Komponenten noch einmal bei verschiedenen Störfeldern gezeichnet. Im Grenzfall $\mathfrak{K} \to 0$ hat man den normalen Zeeman-Effekt ohne Kristallfeld, bei vergleichbaren Feldern werden die zirkularen Dipole elliptisch, bei verschwindendem Magnetfeld werden sie linear. Hier aber setzen sich die beiden in der xy-Ebene liegenden Dipole mit Phasenverschiebungen von $\pm\pi/2$ zu den σ-Komponenten im Kristallfeld zusammen, die auch bei achsenparallelem Magnetfeld erhalten bleiben. Bei den in Fig. 5 dargestellten Experimenten kommen die in Fig. 8b gezeichneten Dipole vollständig zum Ausdruck:

In den beiden Beobachtungsrichtungen sieht man jeweils die lange Achse der einen und die kurze Achse der anderen Ellipse, wobei die kurze Achse jeweils mit wachsender Feldstärke H vom Wert Null an zunimmt. Die beobachteten Linienintensitäten sind den Achsenquadraten proportional.

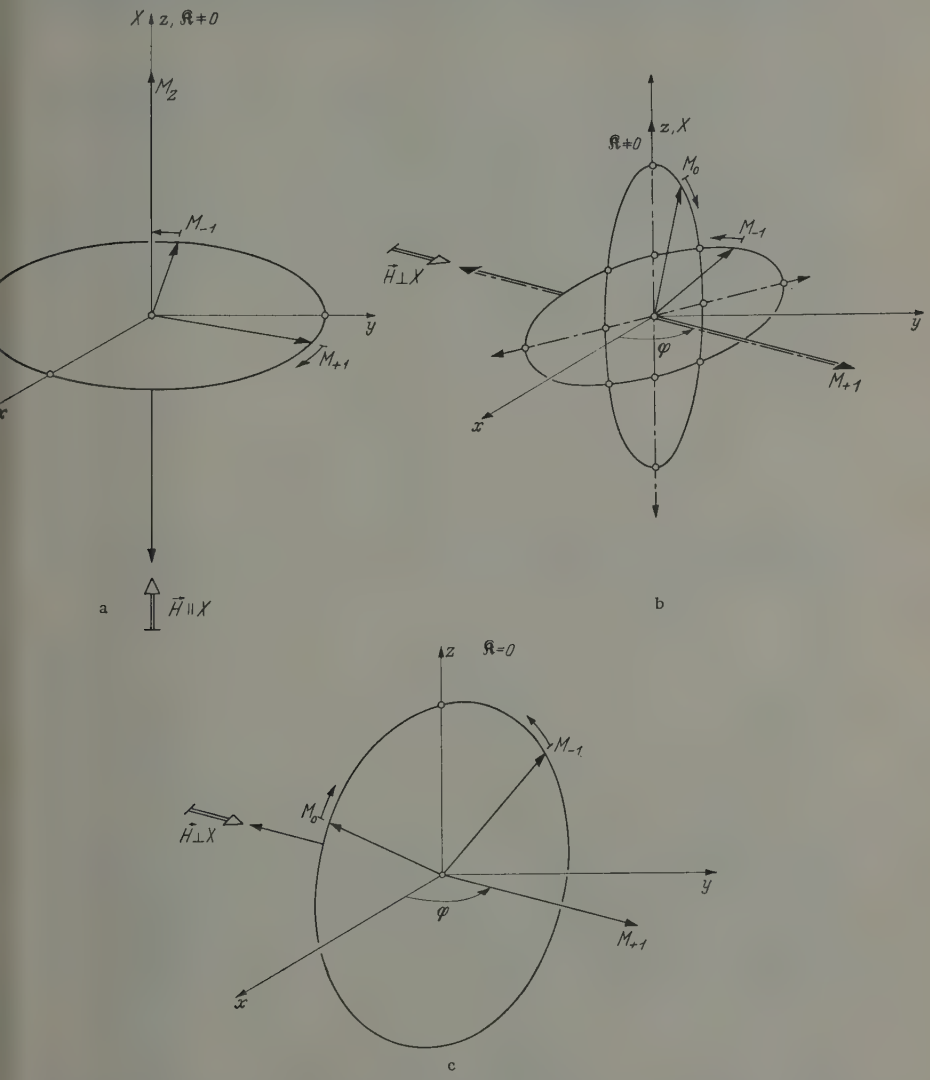


Fig. 8a—c. Form der absorbierenden magnetischen Dipole des Übergangs $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ unter gleichzeitiger Einwirkung von elektrischem Kristallfeld und äußerem Magnetfeld. $\mathfrak{K}$ = Kristallfeldenergie. a: $\mathfrak{K} \neq 0$; $\vec{H} \parallel X$ einschließlich $\vec{H} = 0$. $M_{\pm 1, z}$: magnetische Dipole bei den Übergängen mit $\Delta \bar{\mu} = \pm 1, 0$. Bezeichnungen sonst wie in Fig. 3. b: $\mathfrak{K} \neq 0$; $\vec{H} \perp X$. Die Indizes 0, ± 1 beziehen sich jetzt auf Fig. 6a. Die Dipole für $H \rightarrow 0$ sind strichpunktiert eingezeichnet. c: $\mathfrak{K} \rightarrow 0$; $\vec{H} \perp X$

Insgesamt bleibt die Strahlungsleistung der drei Linien unabhängig von der magnetischen Feldstärke und isotrop, wie sich auch durch Addition der quadrierten Gl. (27) ergibt.

b) Term $^5D_2$ (blaue Gruppe). Mit (19) folgt hier aus (9) die Gleichung 5. Grades

$$\left.\begin{aligned}&[(K_{11}-W)(K_{22}-W)-(g\mu_B H)^2][(K_{00}-W)(K_{11}-W)(K_{22}-W)-\\&\qquad-(g\mu_B H)^2[3(K_{22}-W)+(K_{00}-W)]=0,\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

deren quadratischer Bestandteil die Eigenwerte:

$$W_{+1,+2}=\frac{K_{11}+K_{22}}{2}\pm\frac{K_{11}-K_{22}}{2}\sqrt{1+\left[\frac{2g\mu_B H}{K_{11}-K_{22}}\right]^2} \tag{29}$$

liefert. Bei kleinem Magnetfeld in der Näherung

$$(2g\mu_B H)^2 \ll (K_{11}-K_{22})^2$$

ist also:

$$W_{+1}=K_{11}+\frac{(g\mu_B H)^2}{K_{11}-K_{22}} \tag{30a}$$

$$W_{+2}=K_{22}-\frac{(g\mu_B H)^2}{K_{11}-K_{22}}. \tag{30b}$$

In derselben Näherung hängen auch die Eigenwerte des kubischen Bestandteils quadratisch von H ab:

$$W_{-2}=K_{22}-\frac{(g\mu_B H)^2}{K_{11}-K_{22}} \tag{30c}$$

$$W_0=K_{00}+\frac{3(g\mu_B H)^2}{K_{00}-K_{11}} \tag{30d}$$

$$W_{-1}=K_{11}+\left(\frac{1}{K_{11}-K_{22}}-\frac{3}{K_{00}-K_{11}}\right)(g\mu_B H)^2. \tag{30e}$$

Die einzigen im Spektrum beobachtbaren Komponenten sind nach Ziff. IV 4 und Fig. 1 die $W_{\pm 2}$, die in unserer Näherung quadratisch verschoben, aber noch nicht aufgespalten werden (die Aufspaltung erfolgt erst $\sim H^3$). Auch das ist in Übereinstimmung mit dem Experiment. Aus der in Fig. 6b gezeichneten Parabel entnimmt man durch Vergleich mit (30b, c) leicht in guter Näherung den Wert

$$\frac{K_{11}-K_{22}}{hc}=16{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$$

bei der Temperatur der flüssigen Luft. Da für $H=0$ dieses gerade die Energiedifferenz $W_{\pm 1}-W_{\pm 2}$ ist, hat man so die Lage des feldfreien Terms mit $\bar{\mu}=\pm 1$ bestimmt. Er ist (unter Vernachlässigung der Temperatur-

abhängigkeit von $K_{11} - K_{22}$) in Fig. 1 in das Termschema für Zimmertemperatur eingetragen.

Zum Schluß danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für weitgehende apparative Unterstützung.

Literatur

[*1*] GIESEKUS, H.W.: Ann. Phys. (6) **8**, 350 (1951). — [*2*] GOBRECHT, H.: Ann. Physik (5) **28**, 673 (1937). — [*3*] HELLWEGE, K.-H.: Göttinger Nachr., math.-phys. Kl. **1947**, 58. — Naturwiss. **34**, 225 (1947). — [*4*] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 95, 127, 357 (1948). — [*5*] HELLWEGE, K.-H.: Z. Physik **127**, 513 (1950). — [*6*] HELLWEGE, K.-H., u. H.G. KAHLE: Z. Physik **129**, 62, 85 (1951). — [*7*] KETELAAR, J.A.A.: Physica, Haag **4**, 619 (1937). — [*8*] RUNGE, C., u. R. MANNKOPFF: Z. Physik **45**, 13 (1927). — [*9*] SAYRE, E.V., and S. FREED: J. Chem. Phys. **24**, 1211 (1956). — [*10*] VLECK, J.H. VAN: Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford 1932.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 128—134 (1957)

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a.M.

Abbremsung schneller Neutronen in Medien mit hoher Ordnungszahl

Von

HANS-WILHELM SCHMIDT*

(Eingegangen am 21. Dezember 1956)

Es wird die räumliche und Energieverteilung von schnellen Neutronen in Medien mit hoher Ordnungszahl berechnet, unter der Annahme, daß der Energieverlust nur durch unelastische Streuung verursacht wird. Für eine exponentielle Energieverteilung der Primärneutronen und für eine monochromatische Quelle werden Ergebnisse angegeben. Für die Rechnungen wird die eindimensionale Transportgleichung benutzt.

1. Einleitung

Bei der Behandlung von Abschirmproblemen tritt die Frage nach der Relaxationslänge schneller Neutronen auf. Im allgemeinen gilt Wasserstoff als der beste Moderator, doch wird der Wirkungsquerschnitt für hohe Energien sehr klein, so daß man für diese Energien (ungefähr 5 bis 10 MeV) beträchtliche Schichtdicken verwenden müßte. Hier können schwere Materialien, die oft auch aus Konstruktionsgründen nicht zu umgehen sind, eine wirksame Abschirmung bilden. Obwohl bei diesen Stoffen der Energieverlust durch elastische Stöße sehr klein ist, können sie auf Grund unelastischer Stöße die Neutronenenergien sehr stark herabsetzen (etwa auf 0,5 bis 1 MeV). Dann ist aber der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff schon wieder recht beträchtlich, und die weitere Abbremsung muß auch notwendigerweise durch leichte Elemente, am besten Wasserstoff, geschehen, da unterhalb dieser Energien keine Anregungsenergien mehr vorhanden sind. Im folgenden soll nun die Abbremsung von schnellen Neutronen in Medien mit hoher Ordnungszahl unter vereinfachten Bedingungen untersucht werden.

2. Transportgleichung

Wir betrachten den eindimensionalen Fall mit einer isotropen Flächenquelle im homogenen Medium. Die unelastische Streuung soll so berücksichtigt werden, daß das Neutron jeweils bei einem unelastischen Stoß einen bestimmten Energiebetrag E_0 verliert. Die unelastische Streuung läßt sich z.B. durch einen Wert $E_0 = 850$ kV bei Eisen recht

* Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Physikalischen Studiengesellschaft durchgeführt.

gut darstellen [1]. Man kann die zeitunabhängige Transportgleichung wie folgt schreiben.

$$\left.\begin{aligned}\mu\frac{\partial\Phi(x\,\mu E)}{\partial x} = &-\sigma(E)\,\Phi(x\,\mu E) + \int\limits_{E}^{E/\alpha}\sigma_{\mathrm{el}}(E')\,dE'\int\limits_{\Omega'} f(E',E,\mu'\,\mu)\,\times\\ &\times\Phi(E'\,\mu'\,x)\,d\Omega' + \int\sigma_{\mathrm{in}}(E')\,dE'\int\limits_{\Omega} g(\mu'\,\mu)\,\times\\ &\times\delta(E'-[E+E_0])\,\Phi(E'\,\mu'\,x)\,d\Omega' + \delta(x)\,\frac{G(E)}{4\pi}.\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

Dabei bedeutet $\Phi(x\,\mu\,E) = v\,n(x\,\mu\,E)$, wenn $n(x\,\mu\,E)$ die Anzahl der Neutronen an der Stelle x mit der Energie E und der Flugrichtung μ sind. μ ist der cosinus des Winkels zwischen der Flugrichtung und der Koordinatenachse. $\sigma(E)$, $\sigma_{\mathrm{el}}(E)$ und $\sigma_{\mathrm{in}}(E)$ sind die totalen, elastischen und unelastischen Wirkungsquerschnitte. $f(E,\,E',\,\mu,\,\mu')$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß ein elastischer Stoß von E' nach E und μ' nach μ führt. $g(\mu',\mu)$ stellt die Winkelverteilung der unelastisch gestreuten Neutronen dar und $G(E)$ ist die Energieverteilung der Quelle. $\delta(x)$ ist die Deltafunktion mit $\int\delta(x)\,dx = 1$; α ist eine Abkürzung für $(M-1)^2/(M+1)^2$, wo M die Massenzahl bedeutet.

Für die Rechnung soll nun folgende Vereinfachung gemacht werden. Die Winkelabhängigkeiten der Streuungen werden vernachlässigt (kugelsymmetrische Streuung im Laborsystem).

$$f(E,E',\mu,\mu') \quad \text{und} \quad g(\mu,\mu') \quad \text{sind damit:}$$

$$f(E,E',\mu,\mu') = \frac{1}{4\pi}\,\frac{1}{E'(1-\alpha)}; \qquad g(\mu,\mu') = \frac{1}{4\pi}.$$

Wie bei solchen Problemen üblich [2], [3], [4] bilden wir zunächst die Gleichung für die Fourier-Transformierte

$$\varphi(\omega\,\mu\,E) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega x}\,\Phi(x\,\mu\,E)\,dx; \quad \Phi(x\,\mu\,E) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega x}\,\varphi(\omega\,\mu\,E)\,d\omega.$$

Gl. (1) ergibt dann

$$\left.\begin{aligned}[\sigma + i\,\omega\,\mu]\,\varphi(\omega\,\mu\,E) = &\int\limits_{E}^{E/\alpha}\sigma_{\mathrm{el}}\,\frac{dE'}{E'(1-\alpha)}\int\limits_{\Omega'}\frac{d\Omega'}{4\pi}\,\varphi(\omega\,\mu\,E') +\\ &+\int\sigma_{\mathrm{in}}\,\delta(E'-[E+E_0])\,dE'\int\limits_{\Omega'}\frac{d\Omega'}{4\pi}\,\varphi(\omega\,\mu'\,E) + \frac{G(E)}{4\pi}.\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

Wenn wir $\varphi(\omega\,\mu\,E)$ nach Kugelfunktionen entwickeln

$$\varphi(\omega\,\mu\,E) = \sum_{l}\frac{2l+1}{4\pi}\,\varphi_l(\omega\,E)\,P_l(\mu),$$

die Integration über Ω' ausführen, dann einmal die Gleichung über Ω integrieren und zum zweiten die mit $P_1(\mu)$ multiplizierte Gleichung auch über Ω integrieren, erhalten wir, wenn wir mit den beiden ersten Gliedern abbrechen, folgende Ausdrücke. Gleichzeitig kann man auch die Integration beim zweiten Integral der rechten Seite über E' ausführen.

$$\left.\begin{aligned}&\sigma\,\varphi_0(\omega E) + i\,\omega\,\varphi_1(\omega E)\\ &\quad = \int\limits_{E}^{E/\alpha} \sigma_{\mathrm{el}} \frac{1}{E'(1-\alpha)}\,\varphi_0(\omega E')\,dE' + \varphi_0(\omega E + E_0)\,\sigma_{\mathrm{in}}(E+E_0)\,,\end{aligned}\right\} \quad (3\,\mathrm{a})$$

$$\sigma\,\varphi_1(\omega E) + \frac{i\,\omega}{3}\,\varphi_0(\omega E) = 0\,. \quad (3\,\mathrm{b})$$

Für schwere Kerne z.B. Eisen beträgt $\alpha = 0{,}94$, d.h. es wird nur über ein sehr schmales Intervall integriert, so daß sich $\varphi_0(\omega E)$ kaum ändern wird. Ziehen wir $\varphi_0(\omega E)$ vor das Integral, so erhalten wir, wenn wir φ_1 eliminieren, eine Gleichung für φ_0

$$\left\{\sigma + \frac{\omega^2}{3\sigma} - \sigma_{\mathrm{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha}\right\} \varphi_0(\omega E) = \sigma_{\mathrm{in}}(E+E_0)\,\varphi_0(\omega, E+E_0) + G(E)\,. \quad (4)$$

3. Spezielle Lösungen

a) Exponentielle Energieabhängigkeit der Primärneutronen und konstanter Streuquerschnitt. Wir nehmen für $G(E)$ folgende Abhängigkeit an

$$G(E) = e^{-a E}\,,$$

was z.B. für Spaltneutronen bei hohen Energien recht gut zutrifft. a ist hier ungefähr 0,6 MeV^{-1}. σ_{in} soll in den entsprechenden Energiebereichen konstant sein. Eine Lösung der Gl. (4) ist dann

$$\varphi_0 = \frac{e^{-a E}}{\left(\sigma + \frac{\omega^2}{3\sigma} - \sigma_{\mathrm{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha}\right) - \sigma_{\mathrm{in}}\, e^{-a E_0}}\;; \quad E > E_0. \quad (5)$$

Die Fourier-Transformierte von φ_0 stellt das Integral von $\Phi(\mu\, x\, E)$ über den Raumwinkel dar und bedeutet den ungerichteten Teilchenstrom. Wir wollen diese Funktion mit $\Phi_0(x E)$ bezeichnen. Wir finden für $\Phi_0(x E)$ folgende Abhängigkeit

$$\Phi_0(x E) = \frac{3\sigma}{2}\, e^{-a E}\, \frac{e^{-x\left(3\sigma\left[\sigma - \sigma_{\mathrm{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} - \sigma_{\mathrm{in}} e^{-a E_0}\right]\right)^{\frac{1}{2}}}}{\left(3\sigma\left[\sigma - \sigma_{\mathrm{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} - \sigma_{\mathrm{in}}\, e^{-a E_0}\right]\right)^{\frac{1}{2}}}\,. \quad (6)$$

Wir erhalten also den ungerichteten Teilchenstrom als Produkt einer exponentiell abklingenden Ortsfunktion und einer Energiefunktion, die

der Energieverteilung der Primärneutronen entspricht. Als Relaxationslänge ergibt sich

$$l = \left(3\sigma\left[\sigma - \sigma_{\mathrm{el}}\frac{1}{1-\alpha}\ln\frac{1}{\alpha} - \sigma_{\mathrm{in}}\, e^{-aE_0}\right]\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{6a}$$

b) Exponentielle Energieabhängigkeit und energieabhängiger Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung. Die obige Form der Lösung hatte als wesentliche Voraussetzung die Energieunabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte. Eine weitere Verbesserung können wir machen, wenn wir mehrere Anregungsenergien nehmen. Eine derartige Verallgemeinerung würde keine Schwierigkeiten bereiten. An Stelle des Ausdrucks $\sigma_{\mathrm{in}}\, e^{-aE_0}$ würde eine Summe derartiger auf die einzelnen „Energien" bezogener Ausdrücke sein. Hier soll noch versucht werden, eine Energieabhängigkeit des inelastischen Wirkungsquerschnittes mit folgender Vereinfachung zu berücksichtigen.

$$\sigma_{\mathrm{in}} = \begin{cases} 0; & E < E_0 \\ \sigma_\infty\left(1 - e^{-b(E-E_0)}\right); & E > E_0. \end{cases} \tag{7}$$

Die beiden Parameter σ_∞ und b gestatten eine weitgehende Anpassung an die experimentellen Werte. Wir schreiben noch einmal Gl. (4) auf

$$\left.\begin{aligned} &\left\{\sigma + \frac{\omega^2}{3\sigma} - \sigma_{\mathrm{el}}\frac{1}{1-\alpha}\ln\frac{1}{\alpha}\right\}\varphi_0(\omega E) \\ &\qquad = \sigma_\infty\left(1 - e^{-bE}\right)\varphi_0(\omega E + E_0) + e^{-aE}. \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

Die Lösung soll für sehr große E wieder in die Lösung (6) übergehen.

Wir machen folgenden Lösungsansatz

$$\varphi_0(\omega E) = e^{-aE}\{c_0 + c_1 e^{-bE} + c_2 e^{-2bE} + \cdots\}; \tag{8}$$

mit

$$m = \left\{\sigma + \frac{\omega^2}{3\sigma} - \sigma_{\mathrm{el}}\frac{1}{1-\alpha}\ln\frac{1}{\alpha}\right\} \tag{9}$$

und

$$n = \sigma_\infty\, e^{-aE_0} \tag{10}$$

erhalten wir, wenn wir (8) in (4a) einsetzen

$$\left.\begin{aligned} &m\{c_0 + c_1 e^{-bE} + c_2 e^{-2bE} + \cdots\} \\ &\qquad = \{n - n e^{-bE}\}\{c_0 + c_1 e^{-b(E+E_0)} + \cdots\} + 1. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Für die C ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m c_0 - n c_0 \qquad\qquad &= 1 \\ m c_1 - n e^{-bE_0} c_1 &= -n c_0 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\qquad &\quad\ \vdots \\ m c_\nu - n e^{-\nu b E_0} c_\nu &= -n e^{-(\nu-1)bE_0} c_{\nu-1}, \end{aligned}\right\} \tag{11a}$$

damit wird

$$c_0 = \frac{1}{m-n}; \quad c_\nu = (-1)^\nu \frac{n^\nu e^{-\frac{(\nu-1)\nu}{2} b E_0}}{\prod_{\nu=0}^{\nu} (m - n e^{-\nu b E_0})}. \tag{12}$$

Wir wollen hier nur die beiden ersten Glieder der Reihen berücksichtigen. Näherungen höherer Ordnung bieten keine Schwierigkeiten. Die Wurzeln der Gleichung

$$m - n e^{-\nu b E_0} = 0 \tag{13}$$

wollen wir mit ω_ν bezeichnen. Für ω_ν kann man finden

$$\omega_\nu = i \left(3\sigma \left[\sigma - \sigma_{\mathrm{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} - \sigma_\infty e^{-(a+\nu b) E_0}\right]\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{13a}$$

Für $\Phi_0(xE)$ ergibt sich dann in erster Näherung

$$\left.\begin{aligned} \Phi_0(xE) &= \frac{3\sigma}{2} e^{-aE} i \times \\ &\times \left\{ \frac{e^{i\omega_0 x}}{m'(\omega_0)} - \frac{e^{i\omega_0 x} \cdot n e^{-bE_0}}{m'(\omega_0)(m(\omega_0) - n e^{-bE_0})} - \frac{e^{i\omega_1 x} n e^{-bE_0}}{m'(\omega_1)(m(\omega_1) - n)} \right\}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei

$$m'(\omega) = \frac{d}{d\omega} m(\omega)$$

bedeuten soll. (14) kann man vereinfachen

$$\Phi_0(xE) = e^{-aE} \frac{3\sigma}{2} i \left\{ \frac{e^{i\omega_0 x}}{\omega_0} \left[1 - \frac{e^{-bE}}{1 - e^{-bE_0}}\right] + \frac{e^{i\omega_1 x}}{\omega_1} \cdot \frac{e^{-bE}}{1 - e^{-bE_0}} \right\}. \tag{15}$$

Die zweite Näherung ergibt

$$\left.\begin{aligned} \Phi_0(xE) &= e^{-aE} \frac{3\sigma}{2} i \left\{ \frac{e^{i\omega_0 x}}{\omega_0} \left[1 - \frac{e^{-bE_0}}{1 - e^{-bE_0}} + \frac{e^{-bE_0} e^{-2bE}}{(1 - e^{-bE_0})(1 - e^{-2bE_0})}\right] + \right. \\ &\left. + \frac{e^{i\omega_1 x}}{\omega_1} \left[\frac{e^{-bE}}{1 - e^{-bE_0}} - \frac{e^{-2bE}}{(1 - e^{-bE_0})^2}\right] + \frac{e^{i\omega_2 x}}{\omega_2} \left[\frac{e^{-2bE}}{(1 - e^{-bE_0})(1 - e^{-2bE_0})}\right] \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wenn wir eine gewisse Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes in Rechnung ziehen, erhalten wir für die Ortsabhängigkeit eine Summe verschieden abfallender Exponentialfunktionen, die für die einzelnen Energien verschiedene Beträge liefern. Für sehr große Energien und mäßige Entfernungen ergibt sich natürliche die nullte Näherung.

c) Monochromatische Quellen, energieabhängiger Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung. Anschließend soll noch das Problem einer monoenergetischen Flächenquelle behandelt werden. Die Anfangs-

energie sei E_1 und der unelastische Wirkungsquerschnitt sei σ_{in}, der dabei auch von E abhängen kann. Wir beginnen mit der Gl. (4).

$$\left.\begin{aligned}&\left\{\sigma + \frac{\omega^2}{3\sigma} - \sigma_{\text{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha}\right\} \varphi_0(\omega E)\\ &\qquad = \sigma_{\text{in}}(E + E_0)\, \varphi_0(\omega, E + E_0) + \delta(E - E_1).\end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Da sich die Energie bei einem Stoß nur um E_0 ändern wird, schreiben wir $\varphi_0(\omega E)$ als Summe von δ-Funktionen [5]

$$\varphi_0(\omega E) = \sum_{\nu=0}^{\nu_1} g_\nu(\omega)\, \delta\big(E - (E_1 - \nu E_0)\big). \tag{17}$$

ν_1 ist durch die folgende Ungleichung gegeben.

$$0 < E_1 - \nu_1 E_0 < E_0. \tag{18}$$

Setzen wir (17) in (4b) ein, erhalten wir für $g_\nu(\omega)$

$$g_\nu(\omega) = \frac{\sigma_{\text{in}}^\nu}{\left\{\sigma + \dfrac{\omega^2}{3\sigma} - \sigma_{\text{el}} \dfrac{1}{1-\alpha} \ln \dfrac{1}{\alpha}\right\}^{\nu+1}}. \tag{19}$$

Hierbei ist σ_{in} das geometrische Mittel aus allen Werten $\sigma_0 \ldots \sigma_{\nu-1}$. Die Indizes beziehen sich jeweils auf die entsprechenden Energien.

Die Fourier-Transformierte von $g_\nu(\omega)$ stellt dann die ungerichtete Teilchenstromdichte für die Energie $E = E_1 - \nu E_0$ dar.

$$\Phi_{0\nu}(x) = \frac{\sigma_{\text{in}}^\nu}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega x}}{\left(\dfrac{\omega^2}{3\sigma} + \sigma - \sigma_{\text{el}} \dfrac{1}{1-\alpha} \ln \dfrac{1}{\alpha}\right)^{\nu+1}}\, d\omega. \tag{20}$$

Mit den Abkürzungen

$$\left[3\sigma\left(\sigma - \sigma_{\text{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha}\right)\right]^{\frac{1}{2}} x = y$$

$$\left(\sigma - \sigma_{\text{el}} \frac{1}{1-\alpha} \ln \frac{1}{\alpha}\right) = \sigma_r$$

findet man für $\Phi_{0\nu}(y)$ [8]

$$\Phi_{0\nu}(y) = \frac{2}{2\pi} \sqrt{\frac{3\sigma}{\sigma_{\text{in}}}} \left(\frac{\sigma_{\text{in}}}{\sigma_r}\right)^{\nu+\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\nu+\frac{1}{2}} y^{\nu+\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu+1)} K_{\nu+\frac{1}{2}}(y). \tag{21}$$

$K_{\nu+\frac{1}{2}}(y)$ ist die modifizierte Hankel-Funktion. Nehmen wir die asymptotische Entwicklung von $K_{(\nu+\frac{1}{2})}$ für $y \gg \nu + \frac{1}{2}$, dann erhalten wir für $\Phi_{0\nu}(y)$

$$\Phi_{0\nu}(y) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\nu+1} \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{\sigma_{\text{in}}}{\sigma_r}\right)^{\nu+\frac{1}{2}} y^\nu \sqrt{\frac{3\sigma}{\sigma_{\text{in}}}}\, e^{-y}. \tag{22}$$

Für alle erlaubten E ergibt sich also folgende Anhängigkeit.

$$\Phi_0(yE) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{E_1-E+E_0}{E_0}} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{(E_1-E+E_0)}{E_0}\right)} \sqrt{\frac{3\sigma}{\sigma_r}} \left(\frac{\sigma_{\text{in}}}{\sigma_r}\right)^{\frac{E_1-E}{E_0}} y^{\frac{E_1-E}{E_0}} e^{-y}. \quad (23)$$

Wir erhalten im wesentlichen einen exponentiellen Abfall mit einem mit fallender Energie wachsenden Aufbaufaktor. Aus dieser Lösung kann man die Lösungen für beliebige Energieverteilung der Primärneutronen zusammensetzen. So erhält man z.B. die Lösung (6) durch Summation der Gl. (20) von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ mit den entsprechenden Gewichtsfaktoren.

Zum Schluß soll noch die Relaxationslänge für Eisen, bei dem die inelastische Streuung recht gut studiert ist [*6*], [*7*] nach der nullten Näherung [Gl. (6a)] berechnet werden. Mit $\sigma = 3{,}2$ barn, $\sigma_{\text{in}} = 1{,}2$ barn, $E_0 = 850$ kV und einer Energieverteilung $e^{-0{,}6E}$ findet man, wenn andere Reaktionen vernachlässigt werden, die Relaxationslänge l zu 5,5 cm, was mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.

Die Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Biophysik Frankfurt a.M. durchgeführt.

Herrn Professor Dr. RAJEWSKY danke ich für seine freundliche Anteilnahme.

Literatur

[*1*] FELD, B.F.: Phys. Rev. **75**, 1115 (1949). — [*2*] PLACZEK, G.: Phys. Rev. **69**, 423 (1946). — [*3*] MARSHAK, R. E.: Rev. Mod. Phys. **19**, 185 (1947). — [*4*] FANO, U.: J. Res. Nat. Bur. Stand. **51**, 95 (1953). — [*5*] VOLKIN, H.C.: J. Appl. Phys. **25**, 83 (1954). — [*6*] PASECHNIK,: Proc. Internat. Conf. Geneva **2**, 3 (1955). [*7*] TAYLOR, H.L.: Phys. Rev. **100**, 176—180 (1955). — [*8*] MAGNUS, W., u. F. OBERHETTINGER: Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik. In Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen, 2. Aufl., Bd. 52. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1948.

Christian Gerthsen

CHRISTIAN GERTHSEN, * 21. November 1894 — † 8. Dezember 1956

Zeitschrift für Physik, Band 148 (1957) Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 135—155 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Der Grundzustand eines Elektronengases

Von

H. Koppe

(Eingegangen am 18. Januar 1957)

Ausgehend von der Feststellung, daß sich die Energie eines Systems von Fermionen mit Zweikörperkräften durch die Dichtematrizen $\varrho_1(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ und $\varrho_2(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2|\mathfrak{x}_1', \mathfrak{x}_2')$ ausdrücken läßt, hat Mayer vorgeschlagen, die Energie des Grundzustandes unmittelbar aus einem Variationsproblem zu bestimmen, in welches nur ϱ_1 und ϱ_2 eingehen. Dabei sind gewisse Nebenbedingungen zu berücksichtigen, denen die ϱ auf Grund ihrer Definition genügen müssen.

In der vorliegenden Arbeit soll der Mayersche Vorschlag näher untersucht werden. Es stellt sich dabei heraus, daß die Nebenbedingungen für die ϱ bei Mayer noch nicht vollständig angegeben sind. [Siehe unten, Gl. (11).] Offen bleibt die Frage, ob die hier angegebenen Bedingungen vollständig sind.

Im zweiten Teil wird versucht, mit bestimmten Vorstellungen über die Eigenfunktionen zu einem Ansatz für ϱ_2 zu kommen. Damit wird eine von Heisenberg aufgestellte Behauptung über die Struktur der Eigenfunktionen im Grundzustand untersucht und im wesentlichen bewiesen.

1. Einleitung

Um das lästige Rechnen mit Determinanten zu vermeiden, benützen wir den Formalismus der „zweiten Quantelung". Wir haben dann ein Feld von Operatoren $\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x})$, die mit ihren hermitisch Konjugierten $\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x})$ die Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x})\,\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x}') + \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x}')\,\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}) &= \delta(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}') \\ \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x})\,\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}') + \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}')\,\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

erfüllen. Dabei soll $\mathfrak{x}$ alle Bestimmungsstücke eines Teilchens einschließen, insbesondere unter Umständen die diskrete Spinvariable $s\,(=\pm\frac{1}{2})$. In diesem Falle ist dann die δ-Funktion in (1) als Produkt $\delta(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}')\,\delta_{s,s'}$ zu lesen. Der Hamilton-Operator eines Mehrkörperproblems mit Einschluß einer Zweiteilchenwechselwirkung $U(\mathfrak{x},\mathfrak{x}')$ lautet dann:

$$\boldsymbol{H} = \int \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x})\,\mathscr{H}^0\,\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x})\,d\mathfrak{x} + \tfrac{1}{2}\int U(\mathfrak{x},\mathfrak{x}')\,\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x})\,\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x}')\,\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}')\,\boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x})\,d\mathfrak{x}\,d\mathfrak{x}'. \tag{2}$$

Man beachte, daß im zweiten Integral die Variablen in den $\boldsymbol{\psi}$ in der umgekehrten Reihenfolge stehen. Auf diese Weise ist bei symmetrischem U die Hermitizität von $\boldsymbol{H}$ gewährleistet. Wir setzen voraus, daß es einen Zustandvektor $\boldsymbol{\Phi}_0$ gibt, der von allen $\boldsymbol{\psi}$ („Vernichtungsoperatoren") annulliert wird. Der Zustandsvektor einer N-Teilchen-Situation hat

dann die Form

$$\Phi = \int \chi(\mathfrak{q}_1, \ldots, \mathfrak{q}_N)\, \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{q}_1) \ldots \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{q}_N)\, d\mathfrak{q}_1 \ldots d\mathfrak{q}_N \cdot \Phi_0. \tag{3}$$

Da alle $\boldsymbol{\psi}^\dagger$ antikommutativ sind, trägt nur der in allen Variablen antisymmetrische Teil von χ zum Integral bei. Man kann deshalb χ von vornherein als antisymmetrisch voraussetzen.

Setzt man (2) und (3) in die Eigenwertgleichung

$$\boldsymbol{H}\Phi = E\Phi$$

ein, und schiebt mittelst der Vertauschungsrelationen (1) die $\boldsymbol{\psi}$ nach rechts über die $\boldsymbol{\psi}^\dagger$, dann ergibt sich für χ die Schrödinger-Gleichung

$$\left\{\sum \mathscr{H}^0(\mathfrak{q}_i) + \tfrac{1}{2}\sum_{i \neq k} U(\mathfrak{q}_i, \mathfrak{q}_k)\right\}\chi = E\chi.$$

Auf die gleiche Weise bestätigt man die Beziehung

$$\left.\begin{aligned}\int \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x})\, \psi(\mathfrak{x})\, d\mathfrak{x} \cdot \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{q}_1) \ldots \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{q}_l)\, \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{q}_{l+1}) \ldots \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{q}_{l+N})\, \Phi_0 \\ = N \cdot \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{q}_1) \ldots \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{q}_l)\, \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{q}_{l+1}) \ldots \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{q}_{l+N})\, \Phi_0.\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

2. Definition der Dichtematrizen

Es sei jetzt ein N-Teilchen-Zustand mit einem normierten Zustandsvektor Φ vorgegeben. Wir definieren die Dichtefunktionen $\varrho_l(\mathfrak{x}_1, \ldots, \mathfrak{x}_l | \mathfrak{x}_1', \ldots, \mathfrak{x}_l')$ durch

$$\varrho_l(\mathfrak{x}_1, \ldots, \mathfrak{x}_l | \mathfrak{x}_1', \ldots, \mathfrak{x}_l') = (\Phi, \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x}_1) \ldots \boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{x}_l)\, \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}_l') \ldots \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{x}_1')\, \Phi). \tag{5}$$

Man beachte, daß hier in dem Operatorprodukt rechts die Variablen wieder „nach der Mitte zu" geordnet sind.

Ein Vergleich mit (2) zeigt, daß sich die Energie durch die beiden ersten Dichtefunktionen ausdrücken läßt:

$$E = (\Phi, \boldsymbol{H}, \Phi) = \int \mathscr{H}^0\, \varrho_1(\mathfrak{x} | \mathfrak{x})\, d\mathfrak{x} + \tfrac{1}{2}\int U(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2)\, \varrho_2(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2 | \mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2)\, d\mathfrak{x}_1\, d\mathfrak{x}_2. \tag{6}$$

Dabei ist $\mathscr{H}^0\, \varrho_1(\mathfrak{x} | \mathfrak{x})$ als $\left(\mathscr{H}^0(\mathfrak{x})\, \varrho_1(\mathfrak{x} | \mathfrak{x}')\right)_{\mathfrak{x}'=\mathfrak{x}}$ zu lesen. Die ϱ_l müssen einer Reihe von Bedingungen genügen, die aus den Vertauschungsrelationen (1) folgen. Zunächst gilt wegen der Antikommutativität der $\boldsymbol{\psi}^\dagger$ und der $\boldsymbol{\psi}$ unter sich, daß ϱ_l in den $\mathfrak{x}$ und den $\mathfrak{x}'$ antisymmetrisch sein muß:

$$\left.\begin{aligned}\varrho_l(P x | x') &= \delta_p\, \varrho_l(x | x') \\ \varrho_l(x | P x') &= \delta_p\, \varrho_l(x | x').\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Da der Erwartungswert eines konjugierten Operators das Konjugiert-Komplexe ist, und der Übergang zum Konjugierten im Operatorprodukt in (5) eine Vertauschung der Variablenreihen bewirkt, ergibt sich

$$\varrho_l(x' | x') = [\varrho_l(x | x')]^*. \tag{8}$$

Schließlich ist für $x' = x$ das Operatorprodukt in (5) von der Form $\boldsymbol{A}^\dagger \boldsymbol{A}$, also ein positiver Operator, und es ist deswegen

$$\varrho_k(x \ldots | x \ldots) \geq 0. \tag{9}$$

Als Folge von (4) gilt die Rekursionsformel

$$\left.\begin{aligned} &\int \varrho_k(x_1 \ldots x_{k-1}, y | x_1' \ldots x_{k-1}', y)\, d\,y \\ &\qquad = (N - k + 1)\, \varrho_{k-1}(x_1 \ldots x_{k-1} | x_1' \ldots x_{k-1}'). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Diese Gleichung gilt auch für $k = 1$, wenn man im Einklang mit der allgemeinen Definition (5) setzt: $\varrho_0 = (\Phi, \Phi) = 1$, und lautet dann

$$\int \varrho_1(x|x)\, d\,x = N. \tag{10b}$$

Es gibt nun noch eine Reihe von weniger trivialen Bedingungen, die ein Ausdruck des Pauli-Verbots sind, und die wir deshalb als „Pauli-Bedingungen" bezeichnen wollen: Es seien k beliebige Quadratintegrable Funktionen $h_k(x)$ gegeben, und es sei

$$h_{il} = \int h_i^*(x)\, h_l(x)\, d\,x.$$

Dann gilt:

$$0 \leq \int h_1^*(x_1) \ldots h_k^*(x_k)\, \varrho_k(x | x')\, h_k(x_k') \ldots h_1(x_1')\, d\,x_1 \ldots d\,x_k' \leq \mathrm{Det}|h_{kl}|. \tag{11}$$

Beweis: Wir bilden die Operatoren

$$\boldsymbol{A}_i = \int h_i(x)\, \boldsymbol{\psi}(x)\, d\,x.$$

Sie genügen den Vertauschungsrelationen

$$\boldsymbol{A}_i \boldsymbol{A}_k^\dagger + \boldsymbol{A}_k^\dagger \boldsymbol{A}_i = h_{ik}$$
$$\boldsymbol{A}_i \boldsymbol{A}_k + \boldsymbol{A}_k \boldsymbol{A}_i = 0.$$

Dann ist das Integral in (11) der Erwartungswert des positiven Operators $\boldsymbol{M} = (\boldsymbol{A}_k \ldots \boldsymbol{A}_1)^\dagger\, (\boldsymbol{A}_k \ldots \boldsymbol{A}_1)$, also positiv. Andererseits genügt $\boldsymbol{M}$ auf Grund der Vertauschungsrelationen der Gleichung $\boldsymbol{M}^2 = \mathrm{Det}|h_{ik}| \cdot \boldsymbol{M}$. $\boldsymbol{M}$ ist also ein beschränkter Operator mit der Norm (= absolut größter Eigenwert) $\mathrm{Det}|h_{ik}|$, womit (11) bewiesen ist.

Man kann neue Funktionen $\tau_k(x|x')$ definieren durch

$$\left.\begin{aligned} &\varrho_k(x_1 \ldots x_k | x_1' \ldots x_k') \\ &\qquad = \sum \delta_p\, \varrho_{k-1}(x_1 \ldots x_{k-1} | x_1' \ldots x_{k-1}')\, \varrho_1(x_k | x_k') + \tau_k(x | x'), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wobei die Summe über alle Permutationen der x_i geht. Wie Dirac gezeigt hat, sind Determinanteneigenfunktionen gekennzeichnet durch $\tau_k = 0$. In diesem Fall sind die Pauli-Bedingungen für ϱ_k erfüllt, wenn sie für ϱ_1 erfüllt sind.

Die $\dot{\tau}_k$ führen zu einer über die bereits durch die Antisymmetrisierung bedingte hinausgehende Korrelation in der Bewegung. Bei einem Gas wechselwirkender Teilchen kann vorausgesetzt werden, daß τ nach Null geht, wenn alle Differenzen zwischen den Argumenten groß werden.

3. Übergang zum Impulsraum

Die bisher gewonnenen Bedingungen sollen jetzt für freie Teilchen mit Wechselwirkung in den Impulsraum umgeschrieben werden. Wir führen ein Normierungsvolumen $V = L^3$ ein, und unterwerfen alle Funktionen der Periodizitätsbedingung $f(\ldots, \mathfrak{x}_i + L, \ldots) = f(\ldots, \mathfrak{x}_i, \ldots)$. $\mathfrak{x}$-Integrationen gehen dann immer über das Normierungsvolumen.

Es muß dann gelten:

$$\varrho_l(\mathfrak{x}_1, \ldots | \mathfrak{x}_1', \ldots) = \frac{1}{V^l} \sum \varrho_l(\mathfrak{k}_1, \ldots | \mathfrak{k}_1', \ldots)\, e^{i\mathfrak{k}_1\mathfrak{x}_1 \ldots - i\mathfrak{k}_1'\mathfrak{x}_1' \ldots}. \tag{13}$$

Die Komponenten der $\mathfrak{k}_i$ müssen ganzzahlige Vielfache von $2\pi/L$ sein. An geeigneter Stelle kann dann der Grenzübergang

$$\frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathfrak{k}} \to \int d\mathfrak{k} \tag{14}$$

gemacht werden. Aus (13) folgt

$$\varrho_l(\mathfrak{k}_1, \ldots | \mathfrak{k}_1', \ldots) = \frac{1}{V^l} \int \varrho_l(\mathfrak{x}_1, \ldots | \mathfrak{x}_1', \ldots)\, e^{-i\mathfrak{k}_1\mathfrak{x}_1 \ldots + i\mathfrak{k}_1'\mathfrak{x}_1'}\, d\mathfrak{x}_1 \ldots d\mathfrak{x}_l'. \tag{15}$$

Die Symmetrierelationen (7) und (8) übertragen sich offenbar unmittelbar auf $\varrho_l(\mathfrak{k} | \mathfrak{k}')$.

Setzt man in (15) $\mathfrak{k}_i = \mathfrak{k}_i'$, dann erhält man einen Sonderfall von (11) mit $h_n = e^{i\mathfrak{k}_n\mathfrak{x}}$, $h_{nm} = V\delta_{n,m}$

$$0 \leq \varrho_l(\mathfrak{k}_1, \ldots | \mathfrak{k}_1 \ldots) \leq 1. \tag{16}$$

Diese doppelte Ungleichung ist einerseits das Analogon zu (9) und andererseits ein Sonderfall einer Pauli-Bedingung.

Aus (13) und (10) ergibt sich

$$\sum_{\mathfrak{g}} \varrho_l(\mathfrak{k}_1 \ldots \mathfrak{g} | \mathfrak{k}_1' \ldots \mathfrak{g}) = (N - l + 1)\, \varrho_{l-1}(\mathfrak{k} | \mathfrak{k}'). \tag{17}$$

Die allgemeinen Pauli-Bedingungen ergeben sich, wenn man in (11)

$$h_n = \sum a_n(\mathfrak{k})\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{x}}$$

$$a_{nl} = \sum a_n^*(\mathfrak{k})\, a_l(\mathfrak{k})$$

setzt:

$$0 \leq \sum a_1^*(\mathfrak{k}_1) \ldots a_l^*(\mathfrak{k}_l)\, \varrho_l(\mathfrak{k}_1 \ldots | \mathfrak{k}_1' \ldots)\, a_1(\mathfrak{k}_1') \ldots a_l(\mathfrak{k}_l') \leq \mathrm{Det}\,|a_{nl}|. \tag{18}$$

4. Translationsinvarianz

Wenn die Hamilton-Funktion translationsinvariant und Φ ein Eigenzustand des Gesamtimpulses ist, dann muß für beliebiges $\mathfrak{a}$ gelten

$$\varrho_l(\mathfrak{x}+\mathfrak{a}|\mathfrak{x}'+\mathfrak{a}) = \varrho_l(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}'),$$

nach (13) gibt das

$$\varrho_l(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')\, e^{i(\Sigma\mathfrak{k}-\Sigma\mathfrak{k}')\mathfrak{a}} = \varrho_l(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}').$$

Es muß also gelten

$$\varrho_l(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = \varrho_l(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')\, \delta_{\Sigma\mathfrak{k}-\Sigma\mathfrak{k}'}. \tag{19}$$

Dabei ist $\delta_{\mathfrak{k}}$ als Kronecker-Symbol zu verstehen: $\delta_{\mathfrak{k}}=1$ für $\mathfrak{k}=0$, $\delta_{\mathfrak{k}}=0$ für $\mathfrak{k}\neq 0$. Beim Übergang zum Integral kann man wegen (14) setzen: $\delta_{\mathfrak{k}}=\frac{(2\pi)^3}{V}\,\delta(\mathfrak{k})$, man muß dann aber $\delta(0)=\frac{V}{(2\pi)^3}$ setzen.

Nach (19) hat ϱ_1 die Form

$$\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = g(\mathfrak{k})\, \delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'}, \tag{20}$$

wobei $g(\mathfrak{k})$ reell sein muß. Hier liefert die spezielle Pauli-Bedingung (16) die Einschränkung

$$0 \leqq g(\mathfrak{k}) \leqq 1 \tag{21}$$

und aus (17) folgt:

$$\int g(\mathfrak{k})\, d^3\mathfrak{k} = 8\pi^3 n_0. \tag{22}$$

Schwierigkeiten entstehen bei den Pauli-Bedingungen für ϱ_2. Zunächst liefert (16)

$$0 \leqq \varrho_2(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2|\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2) \leqq 1. \tag{23}$$

Das ist aber nur eine der in (18) enthaltenen Aussagen. (18) stellt zwar eine wohldefinierte Bedingung dar, es scheint aber nicht möglich zu sein, endliche Kriterien dafür zu bekommen, ob eine gegebene Funktion allen möglichen Bedingungen (18) genügt. Man kann aus (18) eine Folge von endlichen Bedingungsgleichungen ableiten, indem man a_n wählt, die nur für m verschiedene Werte $\mathfrak{k}$ von Null verschieden sind. $m=1$ führt auf (16). Es seien jetzt $\mathfrak{p}_1$, $\mathfrak{p}_2$, $\mathfrak{q}_1$, $\mathfrak{q}_2$ vier untereinander verschiedene Vektoren, die $\mathfrak{p}_1+\mathfrak{p}_2=\mathfrak{q}_1+\mathfrak{q}_2$ genügen, und η ein komplexer Parameter.

Wir setzen

$$a_i(\mathfrak{k}) = \delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{p}_i} + \eta\, \delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{q}_i}. \tag{24}$$

Dann ist $\mathrm{Det}(a_{ik}) = (1+|\eta|^2)^2$. In (18) bekommt man zunächst 16 Glieder, von denen aber wegen (19) nur 6 von Null verschieden sind. So entstehen zwei Ungleichungen, die identisch in η erfüllt sein müssen. Setzt man zur Abkürzung $\varrho_2(p|q) = \varrho_2(\mathfrak{p}_1\mathfrak{p}_2|\mathfrak{q}_1\mathfrak{q}_2)$, $\varrho_2(p\,q|) = \varrho_2(\mathfrak{p}_1\mathfrak{q}_2|\mathfrak{p}_1\mathfrak{q}_2)$

usw., so erhält man

$$\varrho_2(pq|) + \varrho_2(qp|) - 2|\varrho_2(p|q)| + 2\sqrt{\varrho_2(p|p)\,\varrho_2(q|q)} \leq 0, \quad (25\,\mathrm{a})$$

$$2 - \varrho_2(pq|) - \varrho_2(qp|) - 2|\varrho_2(p|q)| + 2\sqrt{(1-\varrho_2(p|p))\,(1-\varrho_2|q|q)} \geq 0. \quad (25\,\mathrm{b})$$

Eine einfache Folge von (25) ist, daß die „gemischten" Glieder $\varrho_2(p_1 p_2|q_1 q_2)$ verschwinden müssen, wenn die „diagonalen Glieder" alle den Maximalwert 1 haben. Einen praktischen Wert hat diese Feststellung allerdings nicht, wie man folgendermaßen einsieht:

Man kann sich eine allgemeine Vorstellung von ϱ_2 machen, wenn man (12) für $n=2$ nach (15) in den $\mathfrak{k}$-Raum umrechnet, und dabei berücksichtigt, daß die ϱ nur von den Koordinatendifferenzen abhängen. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned}\varrho_2(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2|\mathfrak{k}_1', \mathfrak{k}_2') = g(\mathfrak{k}_1)\, g(\mathfrak{k}_2)\, \{\delta_{\mathfrak{k}_1-\mathfrak{k}_1'}\, \delta_{\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_2'} - \delta_{\mathfrak{k}_1-\mathfrak{k}_2'}\, \delta_{\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'}\} + \\ + \frac{1}{V}\,\hat{\tau}(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')\, \delta_{\mathfrak{k}_1+\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'-\mathfrak{k}_2'}.\end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Dabei hängen $g(\mathfrak{k})$ und $\hat{\tau}$ nicht mehr vom Normierungsvolumen ab. Die nichtdiagonalen Glieder von ϱ_2 sind also proportional zu $1/V$ und können deshalb in (25) weggelassen werden, womit diese Gleichungen zu trivialen Folgen von (23) werden. Andererseits bedeutet das nicht, daß $\hat{\tau}$ von den Pauli-Bedingungen überhaupt nicht eingeschränkt wird. Man darf dazu nur nicht von Funktionen a_i ausgehen, die lediglich auf einer endlichen Menge nicht verschwinden, wie weiter unten an einem Beispiel gezeigt wird.

Setzt man (26) in (17) ein, so erhält man

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\tau}(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2|\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2)\, d\mathfrak{k}_2 = g(\mathfrak{k}_1)^2 - g(\mathfrak{k}_1). \quad (17\,\mathrm{b})$$

Da $\hat{\tau}$ seiner Definition nach eine einigermaßen stetige Funktion der Variablen sein wird, steckt darin indirekt eine Aussage über die nichtdiagonalen Elemente von ϱ_2.

Bei einer translationsinvarianten Hamilton-Funktion kann man eine Funktion $w(\mathfrak{r})$ definieren durch

$$\varrho_2(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2|\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2) = n_0^2 - w(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2). \quad (26\,\mathrm{a})$$

$n_0^{-1}\, w(\mathfrak{r})$ hat offenbar die Bedeutung des „Ausweichloches", das sich um jedes Teilchen bildet. Integriert man (17b) über V, so erhält man nach (10) wegen $\varrho_1(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}) = n_0$; $N = V n_0$:

$$(N-1)\, n_0 = N n_0 - \int w(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r}, \quad (26\,\mathrm{b})$$

also

$$\int w(\mathfrak{r})\, d^3\mathfrak{r} = n_0. \quad (26\,\mathrm{c})$$

Dabei kann man in (26c) über den ganzen Raum integrieren, da das Austauschloch viel kleiner als das Normierungsvolumen ist. Auf Grund von (26) kann man $w(\mathfrak{r})$ folgendermaßen durch $\varrho_2(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')$ ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} w(\mathfrak{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^6} \int g(\mathfrak{k})\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, d\mathfrak{k}^2 - \\ &- \frac{1}{(2\pi)^9} \int \hat{\tau}(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')\, e^{i(\mathfrak{k}_1-\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'+\mathfrak{k}_2')\frac{\mathfrak{r}}{2}}\, \delta(\mathfrak{k}_1+\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'-\mathfrak{k}_2')\, d\mathfrak{k}_1\, d\mathfrak{k}_2\, d\mathfrak{k}_1'\, d\mathfrak{k}_2'. \end{aligned}\right\} \quad (26\mathrm{d})$$

5. Operatoren im Impulsraum

Wir wollen jetzt noch die Formeln des Abschnitt 1 in den Impulsraum umschreiben. Wir definieren dazu Operatoren $\psi(\mathfrak{k})$ durch die Gleichungen

$$\psi(\mathfrak{r}) = V^{-\frac{1}{2}} \sum \psi(\mathfrak{k})\, e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}, \quad (27\mathrm{a})$$

$$\psi(\mathfrak{k}) = V^{-\frac{1}{2}} \int_V \psi(\mathfrak{r})\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, d\mathfrak{r}. \quad (27\mathrm{b})$$

Dann ist

$$\varrho_l(\mathfrak{k}_1 \ldots | \mathfrak{k}_1' \ldots) = (\Phi, \psi^\dagger(\mathfrak{k}_1) \ldots \psi(\mathfrak{k}_1')\, \Phi) \quad (27\mathrm{c})$$

im Einklang mit (13). Für die Vertauschungsrelationen erhält man:

$$\psi^\dagger(\mathfrak{k})\, \psi(\mathfrak{k}') + \psi(\mathfrak{k}')\, \psi^\dagger(\mathfrak{k}) = \delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'}. \quad (28)$$

Es sei jetzt in (2) speziell $\mathscr{H}^0 = -\frac{\Delta}{2m}$ und $U = U(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)$. Man erhält dann

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{H} &= \sum \frac{k^2}{2m} \psi^\dagger(k)\, \psi(k) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum \psi^\dagger(\mathfrak{k}_1)\, \psi^\dagger(\mathfrak{k}_2)\, \psi(\mathfrak{k}_2')\, \psi(\mathfrak{k}_1')\, \hat{U}(k_2 - k_2')\, \delta_{k_1+k_2-k_1'-k_2'}, \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

$$\hat{U}(\mathfrak{k}) = \int U(\mathfrak{r})\, e^{-i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, d\mathfrak{r}. \quad (30)$$

Entsprechend erhält man für die Energie:

$$E = \sum \frac{k^2}{2m}\, \varrho_1(k|k) + \frac{1}{2V} \sum \varrho_2(k_1, k_2 | k_1' k_2')\, \hat{U}(k_2 - k_2')\, \delta_{k_1+k_2-k_1'-k_2'}. \quad (31)$$

6. Coulomb-Potential als Wechselwirkung

Im folgenden interessiert vor allem das Coulomb-Potential als Wechselwirkung. Dabei treten einige Schwierigkeiten auf, die durch die große Reichweite bedingt sind. Man übersieht die Verhältnisse am besten, wenn man zunächst einmal von einem Yukawa-Potential ausgeht, und an geeigneter Stelle den Übergang zu unendlicher Reichweite macht. Wir setzen also

$$U(\mathfrak{r}) = e^2 \frac{e^{-\lambda \mathfrak{r}}}{\mathfrak{r}}.$$

Dann ergibt sich nach (30)

$$\hat{U} = \frac{4\pi e^2}{|\mathfrak{k}|^2 + \lambda^2}.$$

Setzen wir das in (31) ein, dann erhalten wir für die potentielle Energie

$$E_{\text{pot}} = \frac{4\pi e^2}{2V} \sum \frac{\varrho_2(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2 | \mathfrak{k}_1', \mathfrak{k}_2')}{|\mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_2'|^2 + \lambda^2} \delta_{\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_2'}.$$

Man teilt jetzt die Summation auf in Terme mit $\mathfrak{k}_2 = \mathfrak{k}_2'$ (und daher wegen der δ-Funktion auch $\mathfrak{k}_1 = \mathfrak{k}_1'$) und den Rest. Die erste Summation kann man dann auf Grund von (17) sofort ausführen, und man erhält:

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\lambda^2} \frac{N(N-1)}{V} + \frac{4\pi e^2}{2V} \sum_{\mathfrak{k}_2 \neq \mathfrak{k}_2'}.$$

Der erste Term entspricht gerade der potentiellen Energie einer gleichmäßig über das Normierungsvolumen verteilten Ladung, und kann durch eine gleichmäßig verteilte entgegengesetzte Ladung kompensiert werden; er ist daher bei der Rechnung wegzulassen.

Die restliche Summe wird dagegen im allgemeinen auch für $\lambda \to 0$ konvergieren. Sie läßt sich im übrigen mit der oben eingeführten Funktion $w(\mathfrak{r})$ ausdrücken, so daß man im ganzen zu setzen hat

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{2} \int \frac{w(\mathfrak{r})}{|\mathfrak{r}|} d\mathfrak{r}. \tag{32}$$

7. Diskussion des Variationsansatzes von MAYER

MAYER [*1*] hat vorgeschlagen, den Grundzustand eines Elektronengases mit Wechselwirkung zu berechnen, indem man mit einem Ansatz für ϱ_2 der allen oben abgeleiteten Bedingungen genügt, in den Ausdruck für E eingeht, und das Minimum nach dem Ritzschen Verfahren bestimmt.

Damit erhebt sich die Frage, ob diese Bedingungen vollständig sind. Es ist nämlich nur bewiesen worden, daß die durch (5) definierten Funktionen ϱ_l auf Grund ihrer Definition den Bedingungen (7) bis (11) genügen müssen. Der Mayersche Ansatz ist aber nur dann zulässig, wenn umgekehrt jedes ϱ_l, das diese Bedingungen erfüllt, nach (5) mit einem (nicht notwendigerweise eindeutigen) Zustandsvektor einer N-Teilchensituation dargestellt werden kann. Diese Forderung kann noch etwas abgeschwächt werden. Man kann die Dichtefunktionen nicht nur für reine Fälle, sondern ebensogut für statistische Gemische definieren. An Stelle von (5) hat man dann:

$$\varrho_l = \sum e_i (\Phi_i, \psi^\dagger \ldots \psi \Phi_i); \qquad \sum c_i = 1; \qquad c_i \geq 0, \tag{33}$$

wobei die c_i positive Konstanten, und die Φ_i irgendwelche normierten Vektoren sind. Da der Erwartungswert der Energie für jedes statistische Gemisch immer über dem tiefsten Eigenwert liegt, kann man beim Variationsverfahren auch Dichtefunktionen, die sich auf statistische Gemische beziehen, zur Konkurrenz zulassen.

Es ist nicht schwer, zu zeigen, daß sich ϱ_1 immer einem statistischen Gemisch zuordnen läßt; für ϱ_1 sind die Bedingungen demnach vollständig.

Für die übrigen ϱ_l läßt sich an einem Beispiel zeigen, daß es gegebenfalls noch weitere Bedingungen geben muß. Da die Formeln der vorangehenden Abschnitte völlig allgemein gelten, müssen sie sich auch auf den Fall anwenden lassen, in dem die Variable x nur über einen Wertebereich von R diskreten Werten verfügt.

Man kann durch Abzählen leicht feststellen, daß das allgemeinste Gemisch $\binom{R}{N}^2 - 1$ verfügbare reelle Parameter enthält. In ϱ_l sind dagegen auf Grund von (7), (8) und (10) $\binom{R}{e}^2 - 1$ reelle Parameter enthalten. Wenn $\binom{R}{e} > \binom{R}{N}$ ist, dann kann sicher nicht jede Funktion als Dichtematrix eines Gemisches dargestellt werden. Für $k = 2$ bedeutet das, daß mindestens $R > N + 2$ sein muß, was im allgemeinen vorausgesetzt werden kann. Aber damit, daß sich in diesem Fall die Vollständigkeit des Systems von Bedingungen nicht durch reines Abzählen widerlegen läßt, ist sie natürlich noch nicht bewiesen.

Mayer benutzt übrigens nur die Pauli-Bedingungen für $k = 1$. Wie sich weiter unten zeigen wird, spielen die Pauli-Bedingungen für $k = 2$ eine beträchtliche Rolle.

Es liegt deshalb nahe, etwas vorsichtiger vorzugehen, indem man zunächst einmal versucht, sich ein möglichst gutes Bild von den Eigenfunktionen zu verschaffen. Daraus kann man dann qualitativ die Form der Dichtefunktionen bestimmen, und man braucht das Mayersche Verfahren dann nur noch, um sie endgültig festzulegen.

8. Der Grundzustand eines Elektronengases

Im folgenden soll die Methode der Dichtematrizen auf den Grundzustand eines Elektronengases mit Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung angewandt werden, wobei der Spin außer Betracht bleiben soll.

Die Energie des Grundzustandes kann nur abhängen von den Konstanten m, e, $\hbar$ und der Elektronendichte n bzw. der damit unmittelbar verknüpften maximalen Wellenzahl K. Aus Dimensionsgründen muß dann E gegeben sein durch

$$E = n\,\varepsilon_0 f(1/Z),$$

wobei $\varepsilon_0 = \frac{3\hbar^2 K^2}{10m}$ die kinetische Nullpunktsenergie und $Z = \frac{\pi\hbar^2 K}{4me^2}$ ein dimensionsloser Parameter ist. Eine Störungsentwicklung nach e würde dann für f eine Potenzreihe in $1/Z$ ergeben:

$$f = 1 - \frac{5}{8}\frac{1}{Z} + \frac{c_2}{Z^2} + \cdots.$$

Abgesehen davon, daß der Entwicklungsparameter $1/Z$ gar nicht klein ist (für Metalle ist $Z \sim 1$), stellt sich heraus, daß man für c_2 einen divergenten Ausdruck erhält. Macke [3] hat diese Schwierigkeit umgangen, indem er die Reihenentwicklung für die Störungsrechnung teilweise aufsummiert hat. Er enthält für den Grenzfall $Z \to \infty$ ein Resultat der Form:

$$f = 1 - \frac{5}{8}\frac{1}{Z} + \frac{c_2'}{Z^2}\log Z^{-1}. \tag{A}$$

Macke zeigt, daß sein Verfahren im wesentlichen einem Variationsansatz für die Eigenfunktionen äquivalent ist, und daß dieser Ansatz für die Eigenfunktionen in der Nähe der Fermi-Oberfläche ziemlich schlecht wird. Das macht für die Berechnung der Energie des Grundzustandes nicht viel aus, da diese von einer kleinen Störung der vielen Elektronen innerhalb der Fermi-Kugel stärker abhängt, als von dem Verhalten weniger Elektronen in einer verhältnismäßig dünnen Oberflächenschicht.

Darüber, was in dieser Oberflächenschicht geschieht, hat bereits Heisenberg [2] gewisse Vermutungen ausgesprochen. Diese sollen hier näher untersucht werden. Dabei wird die Störung der Elektronen im Inneren der Fermi-Kugel zunächst nicht berücksichtigt (s. Fußnote * auf S. 145). Man kann also nicht erwarten, einen sehr brauchbaren Wert für die Energie des Grundzustandes zu erhalten. Es ergibt sich ein Ausdruck der Form

$$f = 1 - \frac{5}{8}\frac{1}{Z} - \frac{c_2''}{Z^2}e^{-bZ}. \tag{B}$$

Die beiden Ausdrücke (A) und (B) stehen nicht im Widerspruch zueinander, sondern ergänzen sich. (A) ist nach seiner Herkunft aus der Störungsrechnung eine asymptotische Entwicklung von $f(Z^{-1})$. Da e^{-bZ} schneller abnimmt als jede Potenz von Z^{-1}, ist es asymptotisch gleich Null, und der entsprechende Term kann nach der Mackeschen Methode nicht gefunden werden. Anderseits tritt der numerisch sehr viel größere Term $Z^{-2}\log Z$ in (B) nicht auf, da er wesentlich von der Störung der Elektronen im Inneren der Fermi-Kugel herrührt, die im folgenden vernachlässigt wird.

9. Eigenfunktionen vom Heisenberg-Typ

Wir betrachten eine Gesamtheit von N Elektronen gleichen Spins. Ohne Coulomb-Wechselwirkung wäre der Grundzustand dadurch gegeben, daß alle Zustände innerhalb der Fermi-Kugel besetzt sind. Unter dem Einfluß der Wechselwirkung ist das sicher nicht mehr richtig. Man kann aber jedenfalls den Zustandsvektor des Grundzustandes nach dem Orthogonalsystem der aus ebenen Wellen gebildeten Determinanten

$\Phi_{[\mathfrak{k}]}$ ($[\mathfrak{k}]$: ein Satz von N $\mathfrak{k}$-Werten) entwickeln:

$$\Phi_g = \sum c_{[\mathfrak{k}]} \Phi_{[k]}.$$

In dieser Entwicklung spielen nun sicher nur die $\Phi_{[\mathfrak{k}]}$ eine wesentliche Rolle, die einer am Rand etwas aufgelockerten Fermi-Kugel entsprechen.

Es liegt daher nahe, von vornherein nur solche $\Phi_{[\mathfrak{k}]}$ zu betrachten, bei denen alle Zustände innerhalb einer Kugel mit K_0 mit N_0-Elektronen besetzt sind, während ΔN Elektronen k-Werte außerhalb K_0 besetzen*.

Außerdem ist nicht gesagt, daß eine Entwicklung nach ebenen Wellen wirklich zweckmäßig ist. Die Coulombsche Abstoßung wird zu einer Lokalisierung der Elektronen führen, und es ist angebracht, diese von vornherein zu berücksichtigen. Im Anschluß an HEISENBERG führen wir zu diesem Zweck eine Funktion $f(\mathfrak{k})$ ein, die für $|\mathfrak{k}| < K_0$ gleich Null ist, und definieren einen Operator $\boldsymbol{A}(\mathfrak{a})$ durch

$$\boldsymbol{A}(\mathfrak{a}) = \int e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{a}} f(\mathfrak{k}) \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{k})\, d\mathfrak{k}. \tag{34}$$

Dieser Operator erzeugt ein in der Nähe des Punktes $\mathfrak{a}$ lokalisiertes Elektron. Wir definieren ferner Zustandsvektoren $\Phi_{[\mathfrak{a}]}$:

$$\Phi_{[\mathfrak{a}]} = \underbrace{\boldsymbol{A}^\dagger(\mathfrak{a}_1)\, \boldsymbol{A}^\dagger(\mathfrak{a}_2) \cdots}_{\Delta N\ \mathfrak{a}'s} \underbrace{\boldsymbol{\psi}^\dagger(k_1)\, \boldsymbol{\psi}^\dagger(k_2) \ldots}_{\text{alle } |\mathfrak{k}| < K_0} \Phi_0 \tag{35}$$

die von einer Punktkonfiguration $[\mathfrak{a}]$ von ΔN Punkten $\mathfrak{a}_i$ abhängen. Wenn man die $\mathfrak{a}_i$ ungeschickt wählt, dann kann es geschehen, daß die $\boldsymbol{A}(\mathfrak{a}_i)$ linear abhängig werden, und $\Phi_{[\mathfrak{a}]} = 0$ ist. Das wird jedenfalls nicht der Fall sein, wenn man die $\mathfrak{a}_i$ einigermaßen gleichmäßig über das Normierungsvolumen verteilt, und ΔN einer Bedingung genügt [Gl. (39)], die weiter unten angegeben wird. Der durch (35) gegebene Zustand ist noch nicht translationsinvariant. Man kann solche Zustände bekommen, indem man in geeigneter Weise über alle möglichen Punktkonfigurationen mittelt. Wir setzen deshalb für Φ_g an:

$$\Phi_g = \sum c_{[\mathfrak{a}]} \Phi_{[\mathfrak{a}]}. \tag{36}$$

Über die Koeffizienten $c_{[\mathfrak{a}]}$ ist dabei nichts bekannt. (Die Summe ist ebenfalls etwas symbolisch zu nehmen; günstigstenfalls handelt es sich um ein Lebesgue-Integral.)

Wir wollen nun versuchen, die Aussagen, über die Dichtefunktionen, die sich aus (35) und (36) gewinnen lassen, zusammenzustellen, und beginnen mit $\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')$. Es sei zunächst $|\mathfrak{k}'| < K_0$. ϱ_1 ist derErwartungswert von $\boldsymbol{\psi}^\dagger(\mathfrak{k})\, \boldsymbol{\psi}(\mathfrak{k}')$. Da alle $\Phi_{[\mathfrak{a}]}$ ein Elektron im Zustand $\mathfrak{k}'$ enthalten,

* Hier wird die oben erwähnte Vernachlässigung der Störung der Elektronen in der Fermi-Kugel eingeführt.

erhält man nur dann nicht Null, wenn $\psi^\dagger$ wieder ein Elektron im Zustand $\mathfrak{k}'$ erzeugt, also $\mathfrak{k}=\mathfrak{k}'$ ist. Folglich gilt:

$$\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = \delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'} \qquad |\mathfrak{k}| < K_0.$$

Es sei jetzt $|\mathfrak{k}'| > K_0$. Dann muß zunächst auch $|\mathfrak{k}| > K_0$ sein. Allgemein gilt:

$$\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = (\psi(\mathfrak{k})\,\Phi_g,\ \psi(\mathfrak{k}')\,\Phi_g).$$

Anderseits ist:

$$\psi(\mathfrak{k}')\,\Phi_{[\mathfrak{a}]} = f(\mathfrak{k}')\sum e^{i\mathfrak{k}'\mathfrak{a}_i}\,\Phi_{[\mathfrak{a}],i},$$

wobei $\Phi_{[\mathfrak{a}],i}$ aus $\Phi_{[\mathfrak{a}]}$ dadurch entsteht, daß man den Operator $\boldsymbol{A}(\mathfrak{a}_i)$ wegläßt. Für ϱ_1 bekommt man also einen Ausdruck der Form:

$$\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = f(\mathfrak{k})\,f(\mathfrak{k}')\sum e^{i\mathfrak{k}'\mathfrak{a}_n - i\mathfrak{k}\mathfrak{a}_l}\,N(\mathfrak{a}_n,\mathfrak{a}_l).$$

Die N sind dabei komplizierte Bilinearformen der $c_{[\mathfrak{a}]}$. Die Berechnung der Summe wäre hoffnungslos. Wir haben aber vorausgesetzt, daß die $c_{[\mathfrak{a}]}$ so gewählt sind, daß Φ_g translationsinvariant ist. Dann muß nach (14) die Summe proportional zu $\delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'}$ sein, wobei man den Proportionalitätsfaktor mit in f hineinziehen kann. Wir haben demnach:

$$\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = f(\mathfrak{k})^2\,\delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'} \qquad |\mathfrak{k}| > K_0.$$

Man kann die beiden Ausdrücke zusammenfassen, wenn man die Funktion

$$\left.\begin{aligned} g(\mathfrak{k}) &= 1 \quad \text{für} \quad |k| < K_0 \\ &= f(\mathfrak{k})^2 \quad \text{für} \quad |k| > K_0 \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

einführt:

$$\varrho_1(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}') = g(\mathfrak{k})\,\delta_{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'}. \tag{38}$$

Auf Grund von (17b) muß gelten:

$$\frac{4\pi}{3}K_0^3 = 8\pi^3\frac{N_0}{V} = 8\pi^3 n_0, \tag{39a}$$

$$\int f(\mathfrak{k})^2\,d\mathfrak{k} = 4\pi\int f(\mathfrak{k})^2 k^2\,dk = 8\pi^3\frac{\Delta N}{V} = 8\pi^3\Delta n, \tag{39b}$$

(39b) ist die bereits oben erwähnte Bedingung, daß sich ΔN linear unabhängige $\boldsymbol{A}(\mathfrak{a}_i)$ angeben lassen.

Die Pauli-Bedingungen reduzieren sich hier auf die eine Bedingung (21), die auf

$$0 \leq f(\mathfrak{k}) \leq 1 \tag{39c}$$

führt.

Bei der Berechnung von ϱ_2 kann man zunächst auf (12) bzw. (26) zurückgreifen, und hat dann für den diagonalen Anteil ϱ_2^0

$$\varrho_2^0(k_1,k_2|k_1',k_2') = g(\mathfrak{k}_1)\,g(\mathfrak{k}_2)\,\{\delta_{\mathfrak{k}_1-\mathfrak{k}_1'}\,\delta_{\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_2'} - \delta_{\mathfrak{k}_1-\mathfrak{k}_2'}\,\delta_{\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'}\}. \tag{40}$$

Es bleibt dann nur noch der nichtdiagonale Anteil $\hat{\tau}_2$ zu berechnen.

Aus der Definition von $\hat{\tau}_2$ folgt sofort, daß es nur dann außerhalb der Diagonalen von Null verschieden sein kann, wenn alle $|\mathfrak{k}|$ größer als K_0 sind, und daß es dann die Form

$$\tau_2 = f(k_1)\, f(k_2)\, f(k_1')\, f(k_2')\, C(k_1, k_2 | k_1' k_2')\, \delta_{\mathfrak{k}_1+\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'-\mathfrak{k}_2'} \tag{41}$$

haben muß.

Die zunächst noch unbekannte Funktion C muß antisymmetrisch in $\mathfrak{k}_1$ und $\mathfrak{k}_2$, bzw. $\mathfrak{k}_1'$ und $\mathfrak{k}_2'$ sein, und hängt im übrigen von den in (36) eingeführten Koeffizienten ab. Da eine Berechnung von C hoffnungslos ist, soll wieder im Sinne des Variationsverfahrens ein willkürlicher Ansatz gemacht werden. Wenn wir uns dabei an den Heisenbergschen Gedanken halten, daß die Eigenfunktion im wesentlichen durch eine Funktion $f(\mathfrak{k})$ bestimmt ist, dann wäre zu erwarten, (— daß sich die $c_{[\alpha]}$ so wählen lassen, daß ...) C eine einfache Funktion der $\mathfrak{k}$ wird.

Man kann nun leicht überlegen, daß diese Erwartung in dieser Form nicht richtig sein kann. Macht man nämlich für $f(\mathfrak{k})$ den Ansatz $f=1$ für $K_0 \leq |k| \leq K_0 + 1/\beta$, dann ist (36) nichts anderes als eine überaus umständlich geschriebene Determinanteneigenfunktion aus ebenen Wellen, für die $\hat{\tau}_2$ verschwinden muß. Das erkennt man auch aus der Gl. (17b), die für $|\mathfrak{k}_1| > K_0$, $|\mathfrak{k}_2| > K_0$ die Gestalt

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\tau}_2(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2 | \mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2)\, d\mathfrak{k}_2 = f(\mathfrak{k}_1)^4 - f(\mathfrak{k}_1)^2 \tag{42}$$

annimmt. (42) ist mit (41) offenbar nur dann zu erfüllen, wenn C noch von $f(\mathfrak{k})$ abhängt. Wir wollen deshalb (41) so abändern, daß (42) erfüllt ist. Ein einfacher Ansatz ist:

$$\hat{\tau}_2 = f(\mathfrak{k}_1)\, f(\mathfrak{k}_1')\, [1 - f(\mathfrak{k}_1)\, f(\mathfrak{k}_1')]\, f(\mathfrak{k}_2)\, f(\mathfrak{k}_2')\, [1 - f(\mathfrak{k}_2)\, f(\mathfrak{k}_2')]\, \Phi(\alpha)\, \delta_{\mathfrak{k}_1+\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'-\mathfrak{k}_2'}. \tag{43}$$

Dabei ist α der Winkel zwischen $\mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_2$ und $\mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_2'$, und es muß wegen der Antisymmetrie von $\hat{\tau}_2$ gelten

$$\Phi(\pi - \alpha) = -\Phi(\alpha). \tag{44}$$

Setzt man (43) in (42) ein, so erhält man

$$-\Phi(0) \frac{1}{(2\pi)^3} \int [f(\mathfrak{k})^2 - f(\mathfrak{k})^4]\, d\mathfrak{k} = 1. \tag{45}$$

Weitere Bedingungsgleichungen für $\Phi(\alpha)$ erhält man aus den Pauli-Bedingungen. Da man jetzt sehr komplizierte Ausdrücke erhält, sollen die weiteren Rechnungen mit einem bestimmten Ansatz für $f(\mathfrak{k})$ durch geführt werden. Wir wählen im Anschluß an Heisenberg

$$\left.\begin{aligned} f(\mathfrak{k}) &= e^{-\beta(|\mathfrak{k}|-K_0)}; & |k > K_0 \\ &= 0; & |k < K_0, \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

dabei ist β ein Variationsparameter. Die Annahme, daß die Dicke der aufgelockerten Schicht im $\mathfrak{k}$-Raum klein gegenüber K_0 ist, führt darauf, daß die dimensionslose Zahl βK_0 groß ist:

$$\beta K_0 \gg 1. \tag{47}$$

Man kann dann zunächst (45) auswerten, und erhält

$$\Phi(0) = -\frac{\pi^2 \beta}{K_0^2}. \tag{45b}$$

Wir gehen jetzt auf (18) zurück, und versuchen den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} a_1(\mathfrak{k}) &= e^{-\gamma(k-K_0)}, \qquad |\mathfrak{k}| > K_0 \\ a_2(\mathfrak{k}) &= k_x\, a_1(\mathfrak{k}). \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Die beiden Funktionen sind zueinander orthogonal. Da $f(\mathfrak{k})$ rotationssymmetrisch ist, hätte man an Stelle von k_x auch k_y oder k_z wählen können. Schreibt man die entsprechenden Formeln hin und addiert, dann ergibt sich

$$0 \leq \sum a_1(\mathfrak{k}_1)\, a_1(\mathfrak{k}_2)\, a_1(\mathfrak{k}_1')\, a_1(\mathfrak{k}_2')\, (\mathfrak{k}_2 \mathfrak{k}_2')\, \varrho_l(\mathfrak{k}\,|\,\mathfrak{k}') \leq \sum a_1(\mathfrak{k})^2 \cdot \sum k^2 a_1(\mathfrak{k})^2. \tag{49}$$

Die Summe zerfällt in zwei Anteile. Der eine enthält ϱ_2^0 und ist ohne weiteres zu berechnen. Der andere enthält $\hat{\tau}_2$ und wird im Anhang ausgewertet. Man erhält mit $x = \gamma/\beta > 0$

$$0 \leq \frac{1}{(1+x)^2} + \frac{4}{3\pi}\,\frac{K_0^2}{\pi^2\beta} \cdot \frac{1}{K_0\beta}\, \mathfrak{F}(x) \int_0^{\pi/2} \cos\alpha\, \Phi(\alpha)\, d\alpha \leq \frac{1}{x^2}. \tag{50}$$

Dabei ist

$$\mathfrak{F}(x) = \frac{(3+2x)^2}{(1+x)^4\,(2+x)^4}.$$

Das sind zwei Ungleichungen für das Integral über $\Phi(\alpha)$, die eine untere bzw. obere Grenze liefern. Diese Ungleichungen müssen für jeden Wert von x erfüllt sein. Man hat also x noch zu eliminieren, indem man das Maximum der unteren und das Minimum der oberen Grenze bestimmt. Das ergibt:

$$M = \int_0^{\pi/2} \cos\alpha\, \Phi(\alpha)\, d\alpha \leq -\frac{4\pi}{3} K_0 \beta \frac{\pi^2\beta}{K_0^2}, \tag{51}$$

$$M \leq 9{,}071\, K_0 \beta \frac{\pi^2 \beta}{K_0^2}. \tag{52}$$

Es wird sich herausstellen, daß man das Minimum der Energie erhält, wenn man M so negativ als möglich wählt; es interessiert im folgenden also nur die als Gleichung gelesene Ungleichung (51).

In (52) und (45b) ist eine allgemeine Aussage über $\Phi(\alpha)$ enthalten: Das Integral M muß um den sehr großen Faktor $K_0\beta$ größer sein als $\Phi(0)$.

Es muß möglich sein, weitere Aussagen über den Verlauf von $\Phi(\alpha)$ zu erhalten, indem man in (48) k_x durch Kugelfunktionen ersetzt (k_x entspricht P_1); was vorläufig nicht untersucht werden soll.

Um die Bedeutung der Bedingungen (45) bzw. (52) besser zu verstehen, wollen wir jetzt den Anteil $w'(\mathfrak{r})$ berechnen, den $\hat{\tau}_2$ zu $w(r)$ liefert. Aus (26,4) und (43) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} w'(\mathfrak{r}) = -\frac{1}{(2\pi)^9}\int F(k_1, k_2 | k_1', k_2')\, e^{i(\mathfrak{k}_1-\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'+\mathfrak{k}_2')\frac{\mathfrak{r}}{2}} \times \\ \times\, \Phi(\alpha)\, \delta(\mathfrak{k}_1+\mathfrak{k}_2-\mathfrak{k}_1'-\mathfrak{k}_2')\, dk_1 \ldots dk_2'. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Dabei steht F als Abkürzung für den Faktor in $\hat{\tau}_2$, der die $f(\mathfrak{k})$ enthält. Das Verhalten des Integrals hängt davon ab, ob der Exponentialfaktor als Funktion eines Betrages $|k|$ langsam oder schnell veränderlich gegenüber F ist, d.h. ob $|\mathfrak{r}|$ größer oder kleiner als β ist. Für $|\mathfrak{r}| > \beta$ wird $w'(r)$ durch Interferenzauslöschung sehr klein werden.

Uns interessiert hier nur der Bereich $|\mathfrak{r}| < \beta$. Man kann dann von der bereits oben benutzten Näherung Gebrauch machen, überall mit Ausnahme von F in (53) $|k| = K_0$ zu setzen. Da $w'(\mathfrak{r})$ nur von $|\mathfrak{r}|$ abhängen kann, ist es zweckmäßig, gleich über alle Richtungen von $\mathfrak{r}$ zu mitteln.

Mit

$$\varrho = K_0 |\mathfrak{r}| \tag{54}$$

erhält man dann

$$w'(\varrho) = \frac{-9}{16(2\pi)^9}\frac{K_0^5}{\beta^4 \varrho} \times$$
$$\times \int \frac{\left\{\sin\frac{\varrho}{2}|\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2 - \mathfrak{e}_1' + \mathfrak{e}_2'|\right\}}{\frac{1}{2}|\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2 - \mathfrak{e}_1' + \mathfrak{e}_2'|}\, \Phi(\alpha)\, \varrho(\mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 - \mathfrak{e}_1' - \mathfrak{e}_2')\, d^2\mathfrak{e} \ldots d^2\mathfrak{e}_2'.$$

Die verbleibende Integration läßt sich nach dem Verfahren von Anhang 1 ausführen, und man erhält:

$$w'(\varrho) = \frac{-9}{2(2\pi)^7}\frac{K_0^5}{\beta^4 \varrho} X(\varrho), \tag{55}$$

$$X(\varrho) = \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{\pi/2} d\alpha \frac{\sin\{2\varrho \sin\vartheta \sin\alpha\}}{\sin\alpha}\, \Phi(2\alpha). \tag{56}$$

Für die weitere Rechnung entwickeln wir $\Phi(\alpha)$ in eine Fourier-Reihe, in der wegen (44) nur die ungeraden Glieder vorkommen können:

$$\Phi(\alpha) = \sum \varphi_n \cos(2n+1)\alpha. \tag{57}$$

Es sind dann die Integrale

$$X_n(\varrho) = \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{\pi/2} d\alpha \, \frac{\sin\{2\varrho \sin\alpha \sin\vartheta\}}{\sin\alpha} \cos(4n+2)\alpha \tag{58}$$

zu berechnen. Man differenziert dazu zunächst nach ϱ, und erhält unter Benutzung einiger bekannter Formeln über Bessel-Funktionen:

$$X_0(\varrho) = \frac{\pi}{2} \int_0^{2\varrho} \frac{\sin x}{x} \, dx - \pi \frac{\sin^2 \varrho}{\varrho}, \tag{59a}$$

$$\approx \frac{\pi^2}{4} - \frac{\pi}{2} \varrho^{-1} + 0(\varrho^{-2}) \quad \text{für} \quad \varrho > 1, \tag{59b}$$

$$X_n(\varrho) - X_{n-1}(\varrho) = \frac{\pi^2}{2} \left\{ J^2_{2n-\frac{3}{2}}(\varrho) + J^2_{2n+\frac{3}{2}}(\varrho) \right\}, \tag{60a}$$

$$X_n(\varrho) - X_{n+1}(\varrho) \approx \frac{\pi}{\varrho} + 0(\varrho^{-2}) \quad \text{für} \quad \varrho > 2n. \tag{60b}$$

Faßt man alles zusammen, so kann man sagen, daß in einem Bereich $1/K_0 < |\mathfrak{r}| < \beta$ die Funktion $w'(\mathfrak{r})$ bis auf oszillierende oder schnell verschwindende Terme die Form

$$w'(\mathfrak{r}) = \frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} \tag{61}$$

hat. Dabei hängen die Koeffizienten von den in (58) eingeführten φ_n ab.

10. Energie des Grundzustandes

Man erhält eine obere Grenze für die Energie des Grundzustandes, wenn man mit dem in (8) abgeleiteten Variationsansatz für ϱ_2 in (31) eingeht. Wenn man zunächst die spezielle Form von $f(\mathfrak{f})$ nach (46) festhält, dann hat man als Variationsparameter β und die in (57) eingeführten Koeffizienten φ_n. K_0 ist wegen $n_0 + \Delta n = \text{const}$ eine Funktion von β. Es ist bequem, nicht die Energie selbst, sondern die Differenz $\Delta E = E - E_0$ zu berechnen, wobei sich E_0 auf den Zustand mit lauter ebenen Wellen (also formal $\Delta n = 0$; $\beta = \infty$) bezieht. Man kann dann weitgehend auf früher im Zusammenhang mit der Heisenbergschen Theorie der Supraleitung abgeleitete Formeln* zurückgreifen. Wir spalten ΔE noch in einen Anteil $\Delta E'$, der von ϱ_1 und ϱ_2^0 herrührt, und in einen Anteil $\Delta E'$, der von $\hat{\tau}_2$ herrührt.

$\Delta E'$ stellt die Änderung der kinetischen Energie und der Austauschenergie dar. Setzt man (40) in (31) ein, dann erhält man genau die in [4] abgeleiteten Ausdrücke. Man kann also das Ergebnis unmittelbar über-

* Vgl. H. Koppe [4].

nehmen, und hat *

$$\Delta E' = \frac{\hbar^2 K^5}{8\pi^2 m} \cdot \frac{1}{(2K_0\beta)^2} \left\{12 + \frac{0{,}406}{Z'} + \frac{1{,}5}{Z'} \log 2K_0\beta\right\}, \tag{62}$$

$$Z' = \frac{\pi \hbar^2 K}{4e^2 m}. \tag{63}$$

Z' ist eine reine Zahl, die etwa bei 0,5 liegt.

(62) ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß $K\beta \gg 1$ ist. Der Logarithmus ist also positiv, und damit $\Delta E'$ immer positiv. Ein Energiegewinn kann dann nur von $\Delta E''$ herrühren. Mittelst der oben eingeführten Funktion $w'(r)$ kann man schreiben

$$\Delta E'' = -\frac{e^2}{2} \int \frac{w'(r)}{r} d\mathfrak{r}. \tag{64}$$

Heisenberg hatte versucht, diesen Teil mittelst des auf einige Plausibilitätsbetrachtungen gestützten Ansatzes

$$w'(r) = f(r)^2 \tag{65}$$

zu berechnen, wobei

$$f(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\mathfrak{k})\, e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, d\mathfrak{k} \tag{66}$$

die Fourier-Transformierte von $f(\mathfrak{k})$ ist. Das Entscheidende war dabei, daß $f(r)$ in dem Bereich $1/K_0 < |\mathfrak{r}| < \beta$ proportional zu $1/r$ ist. $\Delta E''$ enthält dann ebenfalls einen zu $(2K_0\beta)^{-2} \log 2K_0\beta$ proportionalen Term, und für ΔE ergab sich

$$\Delta E = \text{const} \cdot \frac{1}{(2K_0\beta)^2} \{a - b \log 2K_0\beta\}.$$

Dabei ist wesentlich, daß jetzt der Koeffizient von $\log 2K_0\beta$ negativ ist, und man demzufolge ein echtes Minimum für ΔE erhält. Auf Grund der Überlegungen des letzten Abschnittes ergibt sich nun, daß der einfache Ansatz (65) nicht zu halten ist. $w'(r)$ hängt weniger von $f(k)$ als von $\Phi(\alpha)$ ab.

Setzen wir (55) in (64) ein, so ergibt sich zunächst

$$\Delta E'' = \frac{9}{2(2\pi)^6} \frac{K_0^3 e^2}{\beta^4} \int_0^\infty X(\varrho)\, d\varrho. \tag{67}$$

Wie oben angeführt wurde, fällt $X(\varrho)$ für $\varrho > K_0\beta$ sehr schnell ab; desgleichen folgt aus (59) und (60), daß $X(\varrho)$ für $\varrho < 1$ ebenfalls wieder schnell auf Null geht. Der Hauptanteil des Integrals kommt demnach

* Gl. (31) in [4]. Da hier nur ein kugelsymmetrisches $f(k)$ betrachtet wird, ist in allen Gleichungen $\omega = \omega_2 = 1$ zu setzen. Die von ΔE_{coul} ($= \Delta E''$) herrührenden Anteile $R_{(1)}$ und $S(1)$ sind wegzulassen. Im folgenden ist $V = 1$ gesetzt.

von dem Bereich $1 \leq \varrho \leq K_0 \beta$. Man kann deshalb in guter Näherung setzen

$$\Delta E'' = \frac{9}{2(2\pi)^6} \frac{K_0^3 e^2}{\beta^4} \int_1^{K_0 \beta} X(\varrho)\, d\varrho\,, \tag{68}$$

wobei man außerdem noch für X die asymptotischen Ausdrücke (59b) und (60b) einsetzen kann.

$X(\varrho)$ hängt ab von $\Phi(\alpha)$, und demzufolge von den oben eingeführten Koeffizienten ϱ_K. Diese sind eingeschränkt durch die Gl. (45b) und die Pauli-Bedingungen, von denen eine spezielle durch (51) und (52) gegeben ist. Da wir nur diese eine ausgerechnet haben, müssen wir uns hier auf einen Ansatz mit nur zwei Koeffizienten beschränken, und setzen

$$\Phi(\alpha) = A \cos\alpha + B(\cos 3\alpha - \cos\alpha)\,. \tag{69}$$

Nach (57) gilt dann

$$A = -\frac{\pi^2 \beta}{K_0^2}$$

und nach (51) bzw. (52)

$$-\frac{16}{3} K_0 \beta \frac{\pi^2 \beta}{K_0^2} \leq A - B \leq \frac{36{,}28}{\pi} K_0 \beta \frac{\pi^2 \beta}{K_0^2}\,. \tag{70}$$

In dieser Ungleichung kann man A neben B vernachlässigen. Es stellt sich heraus, daß man B so groß als möglich wählen muß, damit $\Delta E''$ so negativ als möglich wird. Man hat also die untere Grenze in (70) zu nehmen. Es ergibt sich dann für bei Vernachlässigung aller höheren Potenzen von $\frac{1}{2} K_0 \beta$:

$$\Delta E'' = -\frac{\hbar^2 K_0^5}{8\pi^2 m} \frac{1}{(2K_0\beta)^2} \frac{1}{Z'} \left\{ \frac{9\pi}{64} - 3\log 2 + 3\log 2K_0\beta \right\} \tag{71}$$

und man erhält schließlich

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 K_0^5}{8\pi^2 m} \frac{1}{(2K_0\beta)^2} \left\{ 12 + \frac{2{,}04}{Z'} - \frac{1{,}5}{Z'} \log 2K_0\beta \right\}. \tag{72}$$

Der Faktor vor dem Logarithmus wird negativ. ΔE hat also als Funktion von β ein Minimum, welches von Z' abhängt in der Form

$$(\Delta E)_{\text{Min}} = -\frac{\hbar^2 K_0^5}{8\pi^2 m} \frac{0{,}75}{Z'} e^{-2[3Z'+1{,}56]}\,. \tag{73}$$

Die ganze Rechnung hat nur eine qualitative Bedeutung. Das liegt, von der Nichtberücksichtigung des Spins abgesehen, vor allem an der Pauli-Bedingung.

Gl. (70) ist zunächst lediglich die Pauli-Bedingung, die man mit dem speziellen Ansatz (48) für die $a(\mathfrak{k})$ erhält. Es läßt sich von vornherein nicht sagen, ob man mit anderen Funktionen nicht engere Grenzen für B

erhalten könnte. Allerdings zeigen die Einzelheiten der Rechnung, daß die schon erwähnten Schwierigkeiten, die durch die Pauli-Bedingungen entstehen, etwas harmloser sind, als es zunächst aussieht.

Die Ungleichung (51), auf die es angekommen war, gilt für $\gamma = 0$. Es kommt also nur auf die Winkelabhängigkeit der $a(\mathfrak{k})$ an. Solange man den Ansatz (69) für $\Phi(\alpha)$ festhält, müssen sich die entscheidenden Pauli-Bedingungen für B für Funktionen $a(\mathfrak{k})$ ergeben, die verhältnismäßig glatt von den Winkeln abhängen. Man kann also erwarten, daß die wahre obere Grenze für B nicht viel von der in (70) angegebenen abweichen kann, so daß sich dadurch qualitativ am Resultat nichts ändern würde.

Anhang 1
Auswertung eines Integrals

Zu berechnen ist

$$I = \frac{1}{V} \sum a_1(\mathfrak{k}_1)\, a_1(\mathfrak{k}_2)\, a_1(\mathfrak{k}_1')\, a_1(\mathfrak{k}_2')\, (\mathfrak{k}_2 \mathfrak{k}_2')\, \hat{\tau}(\mathfrak{k}|\mathfrak{k}')$$

$$= \frac{V^2}{(2\pi)^9} \int F(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{k}_2; \mathfrak{k}_1', \mathfrak{k}_2')\, (\mathfrak{k}_2 \mathfrak{k}_2')\, \Phi(\alpha)\, \delta(\mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}_2 - \mathfrak{k}_1' - \mathfrak{k}_2')\, d\mathfrak{k}_1\, d\mathfrak{k}_2\, d\mathfrak{k}_1'\, d\mathfrak{k}_2'$$

mit

$$F = f(\mathfrak{k}_1)\, f(\mathfrak{k}_1')\, [1 - f(\mathfrak{k}_1)\, f(\mathfrak{k}_1')]\, f(\mathfrak{k}_2)\, f(\mathfrak{k}_2')\, [1 - f(\mathfrak{k}_2)\, f(\mathfrak{k}_2')]\,.$$

Der Faktor F sorgt dafür, daß immer $|\mathfrak{k}_i| \sim K_0$ ist. Man kann deshalb mit Ausnahme von F überall $\mathfrak{k}_i = K_0\, \mathfrak{e}_i$ setzen, wobei $\mathfrak{e}_i$ Einheitsvektoren sind. Versteht man unter $d\mathfrak{e}_i$ das Oberflächendifferential, dann ist $d\mathfrak{k}_i = K_0^2\, dk_i\, d\mathfrak{e}_i$. Ferner gilt $\delta(K_0 \mathfrak{a}) = K_0^{-3}\, \delta(\mathfrak{a})$, da $\delta(\mathfrak{a})$ das Produkt von drei δ-Funktionen ist. Damit erhält man:

$$I = \frac{V^2 K_0^7}{(2\pi)^9}\, \mathfrak{F} \int (\mathfrak{e}_2 \mathfrak{e}_2')\, \Phi(\alpha)\, \delta(\mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 - \mathfrak{e}_1' - \mathfrak{e}_2')\, d\mathfrak{e}_1\, d\mathfrak{e}_2\, d\mathfrak{e}_1'\, d\mathfrak{e}_2'$$

$$\mathfrak{F} = \int F\, dk_1\, dk_2\, dk_1'\, dk_2',$$

wobei $\mathfrak{F}'$ die in (50) angegebene Form hat. Im verbleibenden Integral ist über alle Richtungen der vier Einheitsvektoren zu integrieren, die der Bedingungen $\mathfrak{e}_1 + \mathfrak{e}_2 = \mathfrak{e}_1' + \mathfrak{e}_2' = \mathfrak{g}$ genügen. Das gibt einen Faktor $8\pi^2$ von der Integration übe alle Lagen des Vierbeins. Zur Integration über die innere Konfiguration führt man Polarkoordinaten mit $\mathfrak{g}$ als Achse ein. Alle Vektoren müssen den gleichen Winkel ϑ mit $\mathfrak{g}$ einschließen, und ihre Azimute sind der Reihe nach 0, π, α, und $\alpha + \pi$, wobei α der Winkel zwischen $\mathfrak{e}_1 - \mathfrak{e}_2$ und $\mathfrak{e}_1' - \mathfrak{e}_2'$ ist. Es ist dann

$$I = \frac{V K_0^7}{(2\pi)^9 \beta^4}\, \mathfrak{F}(\gamma/\beta) \cdot 8\pi^2 \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} (\cos^2\vartheta + \sin^2\vartheta \cos\alpha)\, \Phi(\alpha)\, d\alpha\,.$$

Aus (44) folgt, daß

$$\int_0^{2\pi} \Phi(\alpha)\, d\alpha = 0$$

und es ergibt sich endgültig:

$$I = \frac{V^2 K_0^7}{(2\pi)^9 \beta^4}\, \mathfrak{F}\left(\frac{\gamma}{\beta}\right) \frac{128\pi^2}{3} \int_0^{2/\pi} \Phi(\alpha) \cos\alpha\, d\alpha\,.$$

Anhang 2

Bemerkungen zur Theorie der Supraleitung

Im Vorangehenden ist eine Vermutung über die Struktur des Grundzustandes eines Elektronengases, die von Heisenberg zum Ausgangspunkt einer Theorie der Supraleitung gewählt worden war, im wesentlichen bestätigt worden. Man kann in einiger Vereinfachung sagen, daß im Grundzustand ein Bruchteil Δn der Elektronen in einer Art Gitter festgefroren ist. Dabei ist im Auge zu behalten, daß der Ansatz (36) bedeutet, daß dieses „Gitter" beträchtliche Nullpunktsschwankungen ausführt, und gerade dadurch stabilisiert wird. Auf jeden Fall enthält die Eigenfunktion eine charakteristische Länge β, die etwa der „Gitterkonstanten" entspricht, und die von der Größenordnung $100/K_0$ ist.

Heisenberg nahm nun an, daß der Übergang zur Normalleitung durch ein Aufschmelzen dieses Gitters in seiner eigenen Wärmebewegung zustandekommt. Dann sollte man eine Umwandlung erwarten, wenn $1/\beta$ gleich der Dicke $\hbar^2 K_0/m\,\mathsf{k}\,T$ des thermisch aufgelockerten Bereiches einer Fermi-Verteilung ohne Wechselwirkung wird (k = Boltzmann-Konstante). Man erhält für den Sprungpunkt*

$$T_s \approx \frac{\hbar^2 K_0^2}{m\,\mathsf{k}} \frac{1}{K_0 \beta}\,. \tag{74}$$

Bei dieser Formel ist zu berücksichtigen, daß die Theorie zunächst nur eine ziemlich große Abschätzung für $\log K\beta$ liefert. Die Sprungtemperatur ist also gemäß (74) eine sehr empfindliche Größe, was nach den Untersuchungen von Hilsch bekanntlich auch zutrifft, so daß diese Eigenschaft als entscheidender Vorteil der Heisenbergschen Formel zu betrachten ist. Aus diesem Grunde wurde es auch ursprünglich nicht als bedenklich angesehen, daß nach (74) die Sprungpunkte durchschnittlich um einen Faktor 30 zu groß herauskamen**.

Inzwischen hat die Entdeckung des Isotopeneffektes, daß T_s umgekehrt proportional zu Wurzel aus dem Atomgewicht ist, gezeigt, daß zumindestens der Zusammenbruch der Supraleitung durch Wechselwirkung mit dem Ionengitter zustandekommen muß. Demzufolge wäre die Heisenbergsche Theorie höchstens als Modell zu verstehen. Es könnte scheinen, daß sie auch als Modell bereits durch die bloße Existenz des Isotopeneffektes widerlegt sei. Da nämlich T_s proportional zu $1/\sqrt{A}$ ist, sollte der Sprungpunkt eines unbeweglichen Gitters gleich Null sein; d.h. unter den von Heisenberg gemachten Voraussetzungen könnte gar keine Supraleitung auftreten. Das ist aber nicht ganz richtig.

Der Isotopeneffekt kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß T_s proportional zur Schallgeschwindigkeit c_s ist. Heisenberg setzt nun ein starres Gitter voraus, was auf $c_s = \infty$, also $T_s = \infty$ führen würde. Die Heisenbergsche Theorie führt demnach auf die nicht unplausible Aussage, daß die Supraleitung, auch wenn sie nicht durch Wechselwirkung mit dem Gitter zerstört würde, schließlich aus anderen Gründen zusammenbrechen müßte.

Von hier aus gesehen ist es ganz befriedigend, daß nach (74) die Sprungpunkte um einen Faktor 30 zu groß herauskommen, und man kann umgekehrt den Schluß ziehen, daß der Einfluß angeregter Zustände der Elektronenphase auf die Phasenumwandlung zur Supraleitung in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Dann ist es vernünftig anzunehmen, daß die Elektronen der Gitterbewegung adiabatisch folgen. Die Energie des Grundzustandes in einem deformierten Gitter tritt dann einfach als potentielle Energie der Gitterdeformation auf, und steckt demgemäß in der Beziehung zwischen Energie und Wellenzahl einer Gitterschwingung.

---

* Vgl. Koppe [4], Gl. (34).

** Vgl. Koppe [4], Abb. 7 auf S. 319.

Es ist nun zu erwarten, daß die charakteristische Länge β zu einer Schalldispersion führt, dergestalt, daß die Frequenzen für Wellenzahlen $k \gtrsim \beta^{-1}$ etwas angehoben werden. Dadurch wird die freie Energie des Gitters etwas erhöht, und man kann freie Energie gewinnen, indem man die charakteristische Länge in den Elektroneneigenfunktionen beseitigt, d.h. das „Elektronengitter" zerstört. Damit wäre die Möglichkeit einer Phasenumwandlung gegeben, die etwa erfolgen sollte, wenn die Wellenlänge $\lambda_M = c_s \hbar/\mathsf{k}\, T$ der maximal angeregten Gitterschwingung gleich β wird. Diese Abschätzung ergibt:

$$T_s \approx c_s \frac{\hbar K_0}{\mathsf{k}} \frac{1}{K_0 \beta}.$$

Diese Formel enthält den Isotopeneffekt, da T_s proportional zur Schallgeschwindigkeit c_s ist. Setzt man Zahlenwerte ein*, so erhält man z.B. für Pb $T_s = 4°$ K, also die richtige Größenordnung.

Literatur

[*1*] Mayer, J.E.: Phys. Rev. **100**, 1579 (1956). — [*2*] Heisenberg, W.: Z. Naturforsch. **2a**, 185 (1947). — [*3*] Macke, W.: Z. Naturforsch. **5a**, 192 (1950). — [*4*] Koppe, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **23**, 283 (1950).

* Für $K\beta$ wird der in [*4*], Gl. (40) abgeleitete Wert benutzt.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 156—176 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie

I. Einkomponentensysteme

Von

HELMUT G. REIK

(Eingegangen am 19. Januar 1957)

Zur Charakterisierung der Thermodynamik irreversibler Prozesse im Rahmen der Enskogschen Gastheorie werden die den einzelnen Enskog-Lösungen entsprechenden Entropiebilanzgleichungen der Kinetik aufgestellt. Man ermittelt, für welche Lösungen diese mit der thermodynamisch gewonnenen Entropiebilanzgleichung identisch werden. Da sich die Behandlung des Stoßproduktionsgliedes in der kinetischen Entropiebilanz durch eine einfache Überlegung umgehen läßt, wird die Charakterisierung beliebiger gasförmiger Medien — d.h. auch solcher mit inneren Freiheitsgraden — möglich. Dabei ergibt sich, daß die thermodynamische Beschreibungsweise mit der kinetischen solange identisch ist, als die Verteilung durch die Enskog-Lösung $f^{(0)} + f^{(1)}$ hinreichend genau approximiert wird.

I. Einleitung

1. Die Thermodynamik irreversibler Prozesse stellt vom Standpunkt der kinetischen Theorie bekanntlich nur eine Näherung dar.

Wo — wie im Falle gasförmiger Medien — eine vollständige kinetische Theorie vorliegt, kann die thermodynamische Näherung im Rahmen der Kinetik charakterisiert werden.

Diese Charakterisierung wurde für einen speziellen Fall gasförmiger Medien — solche deren Moleküle nur translatorische Freiheitsgrade besitzen — in einer Arbeit von PRIGOGINE [*1*] untersucht. Es ergab sich dabei, daß in dem genannten Fall die thermodynamische Beschreibung mit der kinetischen solange übereinstimmt, als die Verteilung durch die Enskog-Lösung $f^{(0)} + f^{(1)}$ hinreichend genau approximiert wird. Die vorliegende Arbeit hat nun die Charakterisierung der thermodynamischen Näherung für beliebige gasförmige Medien zum Ziel.

II. Erläuterung der Methode

2. Der dazu verwendeten Methode liegt folgende Überlegung zugrunde:

Im Sinne der Kinetik wird der Zustand eines Mediums durch die Verteilung im Phasenraum charakterisiert. Die zur Verteilung gehörenden makroskopischen Größen [spezifische Partialdichten ϱ_j/ϱ $(j = 1, 2, \ldots)$,

Schwerpunktsgeschwindigkeit $\vec{c}_0$, spezifische innere Energie u und spezifische Entropie s] sind Mittelwerte, und zwar mit Ausnahme der spezifischen Entropie Mittelwerte der Stoßinvarianten.

Die Änderung der Verteilung erfolgt nach Maßgabe der Boltzmannschen Fundamentalgleichung, die der Mittelwerte nach daraus abgeleiteten Beziehungen. In den zu den Stoßinvarianten gehörenden Gleichungen erkennt man die hydrodynamischen Grundgleichungen bzw. die Energiebilanzgleichung. Für die Entropiebilanz erhält man einen Ausdruck, der ein durch Stoßwechselwirkung verursachtes Quellglied enthält.

Die thermodynamische Beschreibung der makroskopischen Bewegungen eines Mediums unterscheidet sich von der kinetischen lediglich durch die Entropiedefinition (und demzufolge durch die Bewegungsgleichung für die spezifische Entropie).

Nach der Thermodynamik hängt die spezifische Entropie nur von den spezifischen Partialdichten und der spezifischen inneren Energie ab, und zwar derart, daß die spezifische Entropie Mittelwert einer Linearkombination von Stoßinvarianten wird.

Da die spezifische Entropie kinetisch als Mittelwert des Logarithmus der Verteilung definiert ist, bedeutet die Beschränkung auf die thermodynamische Näherung eine Einschränkung der zugelassenen Verteilungen, die zur Charakterisierung der Näherung im Rahmen der Enskogschen Gastheorie ausgenutzt werden kann. Die Aufgabe der Charakterisierung besteht nämlich in der Ermittlung derjenigen (nicht-trivialen) Enskog-Lösungen, für die die spezifische Entropie Mittelwert einer Linearkombination von Stoßinvarianten wird.

3. Die Durchführung der Rechnung schließt sich an folgende erläuternde Überlegung an:

Betrachtet man die zu verschiedenen Enskog-Verteilungen $f_j^{(0)}$, $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}, \ldots$ usw. gehörenden makroskopischen Größen, so erkennt man, daß ϱ_j/ϱ, $\vec{c}_0$, u die Mittelwerte derselben Phasenfunktionen zu den verschiedenen Verteilungen sind. Dahingegen ist zur Bildung der spezifischen Entropie jeweils über verschiedene Phasenfunktionen zu mitteln. Dementsprechend besitzen die zu den verschiedenen Verteilungen gehörenden Bewegungsgleichungen für ϱ_j/ϱ, $\vec{c}_0$, u stets dieselbe Struktur, während die Bewegungsgleichung für die spezifische Entropie für jeden Verteilungstyp verschieden ist.

Durch Vergleich der verschiedenen kinetischen Entropiebilanzgleichungen mit der Entropiebilanzgleichung der Thermodynamik irreversibler Prozesse kann deshalb die Frage entschieden werden, für welche Enskog-Verteilungen die thermodynamische Beschreibungsweise irreversibler Vorgänge mit der kinetischen übereinstimmt. Die Aufgabe der

Rechnung besteht infolgedessen zunächst in der Ermittlung der zu den einzelnen Verteilungen gehörenden Entropiebilanzgleichungen der kinetischen Theorie.

4. Nach **2.** tritt in der zu dem gesuchten Verteilungstyp gehörenden Entropiebilanzgleichung kein Stoßglied mehr auf. Damit werden alle Bewegungsgleichungen eines Mediums Gleichungen für die Änderung der Mittelwerte von Stoßinvarianten; die in einem Medium vor sich gehenden Zustandsänderungen sind also durch Zahl und Art der Stoßinvarianten bestimmt. Zur Fixierung der Vorstellung erscheint es daher zweckmäßig, vor Eintritt in die Rechnung die Zuordnung von Stoßinvarianten zu Prozessen (und entsprechenden Experimenten) zu erläutern. Betrachtet man Medien aus Molekülen mit inneren Freiheitsgraden, so ist der einfachste Fall der, daß die Masse des *einzelnen* Moleküls, der Gesamtimpuls und die gesamte Energie der am Stoß beteiligten Moleküle stoßinvariant sind. Unterbindet man den energetischen Austausch zwischen Freiheitsgraden, so wird an Stelle der Gesamtenergie die gesamte Energie der einzelnen nicht austauschenden Freiheitsgrade der am Stoßakt beteiligten Moleküle Stoßinvariante. In beiden Fällen können irreversible Abläufe nur durch Stoßtransport bewirkt werden, wobei der Transport von m_j durch die verschiedenen Diffusionsprozesse, der Transport von Impuls durch innere Reibung und der von Energie (bzw. von Energien) durch Wärmeleitung (bzw. Wärmeleitungen) beschrieben wird.

Mit dem Stoßverhalten des ersten Falles lassen sich die unter üblichen experimentellen Bedingungen ablaufenden Transporterscheinungen erklären, mit dem des zweiten diejenigen, die bei sehr hochfrequenter Beschallung eines Gases zu beobachten sind.

Ein allgemeinerer Fall ist der des energetischen Austausches zwischen Freiheitsgraden, der nur durch gewisse, in ihrer Anzahl beschränkte Stöße vermittelt wird [*2*] bis [*7*]. Die Mehrzahl der nicht austauschenden Stöße zeigt das Stoßverhalten des zweiten, die austauschenden Stöße das des zuerst besprochenen Falles. Das makroskopische Verhalten des Mediums unterscheidet sich bei kurzzeitiger Beobachtung kaum vom makroskopischen Verhalten eines Mediums mit gehemmten Energieaustausch. Bei längerer Beobachtung stellt man dagegen einen Stoßausgleich zwischen den Freiheitsgraden fest, eine Erscheinung, die als Relaxation bezeichnet wird. Sie wird bei Beschallung eines Mediums mit mittleren Frequenzen spürbar.

Bleiben für bestimmte Stöße die Einzelmassen m_j nicht mehr stoßinvariant, und treten an deren Stelle bestimmte Linearkombinationen mit Koeffizienten, die durch die Stöchiometrie bestimmt sind, so finden chemische Reaktionen statt. Die Veränderung der Zusammensetzung des Mediums kann jetzt — außer durch Diffusion — auch durch chemischen Stoßausgleich bewirkt werden.

Bei kurzzeitiger Beobachtung verhält sich das Medium thermisch und kalorisch wie ein Medium mit gehemmtem chemischen Ausgleich. Erst bei längerer Beobachtung wird eine Veränderung der Zusammensetzung durch die chemisch aktiven Stöße merkbar.

5. Benutzt man den Ausdruck „Medium" zur Kennzeichnung einer bestimmten Stoßinvariantenkombination, so erkennt man, daß die kinetische Charakterisierung der thermodynamischen Näherung für beliebige Medien eine umfangreiche und komplizierte Aufgabe darstellt.

Die Tatsache, daß zu bestimmten Stoßinvarianten bestimmte irreversible Vorgänge gehören — z.B. zu den Stoßinvarianten m_j die verschiedenen Diffusionsprozesse — gestattet eine wesentliche Vereinfachung der Aufgabe dadurch, daß man sich auf die Charakterisierung der Prozesse beschränkt. Sämtliche unter **4.** genannten Prozesse vermögen nämlich schon im Zweikomponentensystem abzulaufen. Das Problem der Charakterisierung der Thermodynamik irreversibler Prozesse wird also für gasförmige Medien durch die Charakterisierung des Ein- und Zweikomponentengases erschöpfend behandelt.

In Verfolgung dieser Absicht beginnen wir mit einer kurzen Darstellung der für uns wesentlichen Ergebnisse der kinetischen Theorie des Einkomponentengases (Abschnitt III). Im Anschluß daran leiten wir die den einzelnen Enskog-Verteilungen entsprechenden Entropiebilanzgleichungen der kinetischen Theorie ab (Abschnitt IV) und geben eine Darstellung der Entropiebilanz durch Wärmeleitung, und innere Reibung (Abschnitt V). Der Abschnitt VI beschäftigt sich mit den Erweiterungen, die die vorher abgeleiteten Gleichungen erfahren, wenn Stoßausgleichsprozesse (Relaxationserscheinungen) zugelassen werden. Eine weitere Arbeit wird sich mit der Charakterisierung des Mehrkomponentengases befassen.

III. Kinetische Theorie des Einkomponentengases, in dem keine Relaxationserscheinungen ablaufen

6. Der Zustand eines Einkomponentengases mit translatorischen und inneren Freiheitsgraden ist im Sinne der Kinetik durch die Verteilung f der Moleküle im Phasenraum charakterisiert.

Die Dichte ϱ ist das mit der Stoßinvariante m multiplizierte Normierungsintegral, die Schwerpunktsgeschwindigkeit $\vec{c}_0$ und die spezifische innere Energie u (bzw. die spezifischen Energien der translatorischen und der inneren Freiheitsgrade) sind die Mittelwerte der verbliebenen Stoßinvarianten.

$$\varrho(\vec{r}, t) = m \int f(\vec{c}, \Omega, \vec{r}, t)\, d\vec{c}\, d\Omega\,, \tag{1}$$

$$\vec{c}_0 = \frac{m}{\varrho} \int \vec{c}\, f\, d\vec{c}\, d\Omega\,, \tag{2}$$

$$u = \frac{1}{\varrho} \int \left[\frac{m}{2} (\vec{c} - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega) \right] f \, d\vec{c} \, d\Omega \tag{3}$$

bzw.

$$u_a = \frac{1}{\varrho} \int \left[\frac{m}{2} (\vec{c} - \vec{c}_0)^2 \right] f \, d\vec{c} \, d\Omega , \tag{4a}$$

$$u_i = \frac{1}{\varrho} \int E_i(\Omega) \, f \, d\vec{c} \, d\Omega , \tag{4b}$$

wobei die Integration über den Geschwindigkeitsraum und den Phasenraum der inneren Freiheitsgrade zu erstrecken ist.

Die spezifische Entropie ist der Mittelwert von $\ln f$

$$s = -\frac{k}{\varrho} \int f \ln f \, d\vec{c} \, d\Omega , \tag{5}$$

also einer Phasenfunktion, die nicht Stoßinvariante ist.

7. Für die zeitliche Änderung der Verteilung durch Strömung im Orts- und Geschwindigkeitsraum und durch Stoßwechselwirkung ist die Boltzmannsche Fundamentalgleichung maßgebend*.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{c} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{c}} = I(f f_1) . \tag{6}$$

Multiplikation von (6) mit den Stoßinvarianten und Integration über $d\vec{c} \, d\Omega$ liefert in bekannter Weise [*8*], [*9*], [*10*] die Gleichungen für die zeitliche Veränderung der Mittelwerte (1) bis (3).

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} (\varrho \vec{c}_0) , \tag{7}$$

$$\varrho \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial t} = -\varrho \left(\vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) \vec{c}_0 + \varrho \vec{F} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \boldsymbol{P} , \tag{8}$$

$$\varrho \frac{\partial u}{\partial t} = -\varrho \vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} u - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{I}_q - \boldsymbol{P} : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{c}_0 . \tag{9}$$

Man erkennt darin die hydrodynamischen Grundgleichungen bzw. die Energiebilanzgleichung, wobei Wärmestrom und Reibungsdrucktensor durch folgende Ausdrücke definiert sind:

$$\vec{I}_q = \int (\vec{c} - \vec{c}_0) \left[\frac{m}{2} (\vec{c} - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega) \right] f \, d\vec{c} \, d\Omega , \tag{10}$$

$$\boldsymbol{P} = m \int (\vec{c} - \vec{c}_0)(\vec{c} - \vec{c}_0) \, f \, d\vec{c} \, d\Omega . \tag{11}$$

Im Falle des gehemmten energetischen Austausches zwischen den translatorischen und inneren Freiheitsgraden erhält man statt der Gl. (9) die Ausdrücke

$$\varrho \frac{\partial u_a}{\partial t} = -\varrho \vec{c}_0 \frac{\partial}{\partial \vec{r}} u_a - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{I}_{qa} - \boldsymbol{P} : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{c}_0 , \tag{12a}$$

$$\varrho \frac{\partial u_i}{\partial t} = -\varrho \vec{c}_0 \frac{\partial}{\partial \vec{r}} u_i - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{I}_{qi} , \tag{12b}$$

---

* Bezeichnung der Differential- und Integraloperatoren nach S. CHAPMAN u. T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge 1952.

wobei

$$\vec{I}_{qa} = \int (\vec{c} - \vec{c}_0) \frac{m}{2} (\vec{c} - \vec{c}_0)^2 f \, d\vec{c}_0 \, d\Omega, \tag{13a}$$

$$\vec{I}_{qi} = \int (\vec{c} - \vec{c}_0) E_i(\Omega) f \, d\vec{c} \, d\Omega. \tag{13b}$$

Die Entropiebilanzgleichung erhält man durch Multiplikation von (6) mit $\ln f$ und anschließende Integration. Mit Einführung der substantiellen Differentiation

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c}_0 \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

schreibt sie sich

$$\varrho \frac{Ds}{Dt} - k \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f \ln f \, d\vec{c} \, d\Omega + k \int I(f f_1) \ln f \, d\vec{c} \, d\Omega = 0. \tag{14}$$

Dabei ist

$$\vec{S} = -k \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f \ln f \, d\vec{c} \, d\Omega$$

der Entropiestrom

$$\sigma = -k \int I(f f_1) \ln f \, d\vec{c} \, d\Omega$$

die Entropieerzeugung durch Stöße.

8. Nach Enskog [*11*], [*12*] gibt es eine Lösung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung, deren Orts- und Zeitabhängigkeit allein durch die Orts- und Zeitabhängigkeit der zu der Lösung gehörenden Mittelwertsfelder (1) bis (3) bzw. (1), (2), (4a), (4b) bestimmt wird. Sie läßt sich darstellen in der Form

$$\left.\begin{aligned} f(\vec{c}, \Omega, \vec{r}, t) = {} & f^{(0)}(\vec{c}, \Omega, \varrho, u, \vec{c}_0) \\ & + f^{(1)}\left(\vec{c}, \Omega, \varrho, u, \vec{c}_0, \frac{\partial \varrho}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial u}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}\right) \\ & + f^{(2)}\left(\vec{c}, \Omega, \varrho, u, \vec{c}_0, \frac{\partial \varrho}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial u}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 \vec{c}_0}{\partial \vec{r}^2}\right) \\ & + \cdots \\ = {} & f^{(0)}(1 + \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)} + \cdots). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Dieser Darstellung von f entspricht folgendes Approximationsverfahren zur Lösung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung

$$0 = I(f^{(0)} f_1^{(0)}), \tag{16a}$$

$$\frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} + \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} = I(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)}), \tag{16b}$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t}+\vec{c}\,\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}\,\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{c}}\\&\qquad=I(f^{(0)}f_1^{(2)})+I(f^{(1)}f_1^{(1)})+I(f^{(2)}f_1^{(0)}),\end{aligned}\right\}\quad(16c)$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial_2 f^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_1 f^{(1)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f^{(2)}}{\partial t}+\vec{c}\,\frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}\,\frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{c}}\\&\qquad=I(f^{(0)}f_1^{(3)})+I(f^{(1)}f_1^{(2)})+I(f^{(2)}f_1^{(1)})+I(f^{(3)}f_1^{(0)}).\end{aligned}\right\}\quad(16d)$$

Dabei bedeuten die Indizes 0, 1, 2 usw. bei der Differentiation nach der Zeit, daß bei der Berechnung von $\partial\varrho/\partial t$, $\partial u/\partial t$, $\partial\vec{c}_0/\partial t$ und der höheren Ableitungen der Wärmestrom und der Reibungsdrucktensor in der durch $f^{(0)}$, $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, ... bestimmten Näherung einzusetzen ist

$$\vec{I}_q^{(l)}=\int(\vec{c}-\vec{c}_0)\left[\frac{m}{2}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega)\right]f^{(l)}\,d\vec{c}\,d\Omega \tag{17}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned}\vec{I}_{qa}^{(l)}&=\int(\vec{c}-\vec{c}_0)\frac{m}{2}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2 f^{(l)}\,d\vec{c}\,d\Omega\\ \vec{I}_{qi}^{(l)}&=\int(\vec{c}-\vec{c}_0)\,E_i(\Omega)\,f^{(l)}\,d\vec{c}\,d\Omega,\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

$$\boldsymbol{P}^{(l)}=m\int(\vec{c}-\vec{c}_0)(\vec{c}-\vec{c}_0)\,f^{(l)}\,d\vec{c}\,d\Omega \tag{19}$$

$$l=0,1,2\ldots.$$

Die Eindeutigkeit der Funktionen $f^{(l)}$ $(l=1,2,\ldots)$ wird durch die Forderung erreicht, daß sie einzeln ohne Einfluß auf das Normierungsintegral und auf die Mittelwerte der Stoßinvarianten sind. Da wir auf diese Eigenschaft der Lösungen häufig zurückgreifen müssen, wollen wir sie abkürzend mit I bezeichnen.

9. Aus (16a) folgt, daß $f^{(0)}$ eine Gleichgewichtsverteilung ist. $\ln f^{(0)}$ ist dann eine Linearkombination der Stoßinvarianten. Die Gleichgewichtsverteilungen aller Modelle mit denselben Stoßinvarianten zeigen daher in bezug auf die Abhängigkeit von diesen Größen dieselbe Struktur. Unter Beachtung der Eigenschaft I erhält man insbesondere für Gase mit ungehemmtem Energieaustausch

$$\ln f^{(0)}=-\frac{1}{kT}\left[\frac{m}{2}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega)\right]-\ln Z, \tag{20}$$

während sich für Gase mit gehemmtem Austausch

$$\ln f^{(0)}=-\frac{1}{kT_a}\frac{m}{2}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2-\frac{E_i(\Omega)}{kT_i}-\ln Z_a\cdot Z_i \tag{21}$$

ergibt*. Dabei bedeutet Z die Zustandssumme, Z_a, Z_i die Zustandssummen der translatorischen bzw. der inneren Freiheitsgrade.

* In der Linearkombination der Stoßinvarianten erscheint $1/kT_i$ zunächst als Faktor, der mit der Stoßinvarianten $E_i(\Omega)$ multipliziert ist. T_i wird dann durch thermodynamische Betrachtungen mit der inneren Temperatur identifiziert.

Für $\ln f^{(0)}$ gilt weiterhin die wichtige Relation

$$\int \ln f^{(0)} I(f f_1)\, d\vec{c}\, d\Omega = 0. \tag{22}$$

Ihre Richtigkeit ergibt sich aus der Bemerkung, daß das Integral die durch Stöße veranlaßte sekundliche Änderung des Mittelwertes von $\ln f^{(0)}$ darstellt. Da $\ln f^{(0)}$ aber eine Linearkombination von Stoßinvarianten ist, deren Änderung trivialerweise für jede Stoßwechselwirkung verschwindet, muß auch die dadurch veranlaßte Änderung des Mittelwertes verschwinden.

10. Mit der Enskogschen Darstellung (15) erhält man für die spezifische Entropie den folgenden Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} \varrho(s^{(0)} + s^{(1)} + s^{(2)} + \cdots) = & -k \int f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega \\ & - \frac{k}{2} \int f^{(0)} \Phi^{(1)} \Phi^{(1)}\, d\vec{c}\, d\Omega \\ & - k \int f^{(0)} \Phi^{(1)} \Phi^{(2)}\, d\vec{c}\, d\Omega + \frac{k}{6} \int f^{(0)} \Phi^{(1)\,3}\, d\vec{c}\, d\Omega \\ & - \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

wenn man die mit Hilfe von I zu gewinnenden Relationen

$$\int f^{(l)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0; \tag{24}$$

$$\int f^{(l)}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0 \tag{25}$$

beachtet.

Die Aufteilung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung in die Gln. (16) und der spezifischen Entropie in die Näherungen (23) gestattet die Aufstellung von Mittelwertgleichungen für $\ln f$ d.h. von Entropiebilanzgleichungen in den einzelnen Näherungen. Man kann also jetzt die Frage entscheiden, für welche Enskog-Lösungen die Bilanzgleichung (14) in die thermodynamisch gewonnene [*13*] bis [*16*]

$$\varrho \frac{Ds}{Dt} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\vec{I}_q}{T} - \vec{I}_q \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} [\boldsymbol{P} - p\, \boldsymbol{u}] : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{c}_0 \tag{26}$$

übergeht.

Das Ergebnis läßt sich voraussehen:

Da die spezifische Entropie nach (23) für $\Phi^{(1)} = 0$ einen stationären Wert besitzt*, wird man erwarten, daß sie sich sowohl für den Trivialfall des lokalen Gleichgewichts, als auch für kleine, nur durch $\Phi^{(1)}$ zu beschreibende Gleichgewichts-

* Darunter verstehen wir hier, daß s quadratisch von der Störfunktion $\Phi^{(1)}$ abhängt.

abweichungen durch den Ausdruck

$$s^{(0)} = -\frac{k}{\varrho}\int f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega$$

darstellen läßt. Damit ist sie aber Mittelwert einer Linearkombination von Stoßinvarianten. Die zu dieser Näherung gehörende Bilanzgleichung wird infolgedessen mit der thermodynamisch gewonnenen übereinstimmen. Die Untersuchungen der Abschnitte IV, V werden dies im einzelnen zeigen.

IV. Die nullte, erste, zweite Näherung für die Entropiebilanzgleichung eines Einkomponentengases in dem keine Relaxationserscheinungen ablaufen

11. Sind die Felder $\varrho, \vec{c}_0, u$ bzw. u_a, u_i örtlich wenig veränderlich und die äußeren Kräfte klein, dann wird die linke Seite der Boltzmannschen Fundamentalgleichung (6) klein gegen die Größe der einzelnen Glieder, sie kann also in guter Näherung gleich null gesetzt werden. Vom Standpunkt der Enskogschen Theorie heißt dies, daß die durch (16a) bestimmte Näherungslösung die Verteilung hinreichend genau approximiert. Es stellt sich also überall eine Gleichgewichtsverteilung ein, allerdings mit den (durch ihre Felder bestimmten) örtlich verschiedenen Verteilungsparametern. Die Veränderung der Parameter der lokalen Gleichgewichtsverteilung durch Prozesse wird durch (16b) beschrieben. Die hierdurch veranlaßte Entropieänderung erhält man durch Multiplikation dieser Gleichung mit $\ln f^{(0)}$ und Integration über $d\vec{c}\, d\Omega$. Nach (22) verschwindet durch diesen Prozeß die rechte Seite; links erhält man durch Umformung der Integrale mittels partieller Integration

$$\begin{aligned}\frac{\partial_0}{\partial t}\int f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\int (\vec{c}-\vec{c}_0)\, f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega + \\ + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\vec{c}_0 \int f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega - \int f^{(0)} \frac{\partial_0 \ln f^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}\, d\Omega - \\ - \int \vec{c}\, f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}\, d\Omega - F\int f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0\end{aligned}$$

oder nach Einführung der substantiellen Differentiation

$$\frac{D_0}{Dt} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

und weiterer Umformung unter Beachtung von (23)

$$\left.\begin{aligned}\varrho \frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} - k\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\int (\vec{c}-\vec{c}_0)\, f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega + k\int f^{(0)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k\int (\vec{c}-\vec{c}_0)\, f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}\, d\Omega + k\vec{F}\int f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0.\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

12. Bei größerer Ortsveränderlichkeit der Felder und größeren äußeren Kräften darf die linke Seite von (6) nicht mehr gleich Null gesetzt werden. Im Rahmen der Enskogschen Theorie entspricht dies folgendem Sachverhalt: Der durch (16a) bestimmten lokalen Gleichgewichtsverteilung superponiert sich eine Störfunktion, die aus (16b) berechnet wird.

Zur Aufstellung der dieser Näherung entsprechenden Entropiebilanzgleichung multiplizieren wir (16b) mit $\ln f^{(0)} + \Phi^{(1)}$, (16c) mit $\ln f^{(0)}$, integrieren über $d\vec{c}\,d\Omega$ und addieren die beiden Gleichungen. Wir erhalten damit unter Beachtung von (22)

$$\left.\begin{aligned}
&\int \ln f^{(0)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\,d\Omega + \int \ln f^{(0)} \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\,d\Omega + \vec{F} \int \ln f^{(0)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\,d\Omega + \\
&+ \int \Phi^{(1)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{r}\,d\Omega + \int \Phi^{(1)} \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\,d\Omega + \vec{F} \int \Phi^{(1)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\,d\Omega + \\
&+ \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\,d\Omega + \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t} d\vec{c}\,d\Omega + \\
&+ \int \ln f^{(0)} \vec{c} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\,d\Omega + F \int \ln f^{(0)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\,d\Omega \\
&\quad = \int \Phi^{(1)} \left[I(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)}) \right] d\vec{c}\,d\Omega .
\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die Umformung der ersten Zeile ist schon bei der Behandlung der nullten Näherung durchgeführt worden und ergab (nach Multiplikation mit $-k$) Gl. (27).

Die Umformung des ersten Gliedes der zweiten Zeile führt auf

$$\int \Phi^{(1)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\,d\Omega = \frac{\partial_0}{\partial t} \int f^{(0)} \Phi^{(1)} d\vec{c}\,d\Omega - \int f^{(0)} \frac{\partial_0 \Phi^{(1)}}{\partial t} d\vec{c}\,d\Omega . \tag{29}$$

Diese Zeile liefert also weder einen Beitrag zur Bilanz von $s^{(0)}$ noch von $s^{(1)}$. Da sie infolgedessen nicht interessiert wird sie [vgl. (16b)] gegen die letzte Zeile von (28) weggehoben*. Die Umformung der zweitletzten Zeile liefert

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho \frac{\partial_1 s^{(0)}}{\partial t} - k \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \ln f^{(0)} d\vec{c}\,d\Omega + k \int f^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\,d\Omega + \\
&\quad + k \int f^{(1)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} d\vec{c}\,d\Omega + k \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\,d\Omega + \\
&\quad + k\vec{F} \int f^{(1)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\,d\Omega ,
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

* Dies bewirkt, daß auch die erste Näherung der Entropiebilanzgleichung eine Bilanz für den Mittelwert von $\ln f^{(0)}$ darstellt.

wenn man die Beziehung*

$$\frac{\partial_1 \varrho}{\partial t} = 0 \tag{31}$$

und damit

$$\frac{\partial_1 \varrho s^{(0)}}{\partial t} = \varrho \frac{\partial_1 s^{(0)}}{\partial t}$$

beachtet.

(30) vereinfacht sich durch das Verschwinden folgender Ausdrücke**

$$\int f^{(1)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega = 0, \tag{32}$$

$$\int f^{(1)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega = 0. \tag{33}$$

Addition der Gln. (27), (30) liefert unter Beachtung der Definition

$$\frac{D_{0+1}}{Dt} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \frac{\partial_1}{\partial t} + c_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

und der Beziehungen (32), (33) die erste Näherung für die Entropiebilanzgleichung

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} - k \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int (\vec{c} - \vec{c}_0)(f^{(0)} + f^{(1)}) \ln f^{(0)} d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k \int f^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + k \int f^{(0)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k \int (\vec{c} - \vec{c}_0)(f^{(0)} + f^{(1)}) \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k\vec{F} \int f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega = 0. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

13. Zur Aufstellung der Entropiebilanzgleichung in zweiter Näherung multiplizieren wir (16b) mit $\ln f^{(0)} + \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)} - \frac{1}{2} \Phi^{(1)2}$, (16c) mit $\ln f^{(0)} + \Phi^{(1)}$, (16d) mit $\ln f^{(0)}$, integrieren über $d\vec{c}\, d\Omega$ und addieren die

* (31) kann unmittelbar aus der Kontinuitätsgleichung (7) abgelesen werden; man erhält diese Gleichung auch aus (16c) nach Multiplikation mit m und Integration über $d\vec{c}\, d\Omega$.

** Die Richtigkeit dieser Gleichungen ist folgendermaßen einzusehen: Die auf $\ln f^{(0)}$ angewandte Differentiation nach der Zeit kann nur an den Koeffizienten der Linearkombination von Stoßinvarianten angreifen. $\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt}$ ist also wieder eine Linearkombination dieser Größen. Damit verschwindet das Integral (32) nach Eigenschaft I. $\ln f^{(0)}$ enthält als Linearkombination von Stoßinvarianten ein in $\vec{c}$ quadratisches Glied (herrührend von der kinetischen Energie) und ein lineares Glied herrührend vom Impuls. Die Differentiation von $\ln f^{(0)}$ nach $\vec{c}$ führt das in $\vec{c}$ quadratische Glied in ein lineares, das lineare in ein konstantes über. Damit wird $\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}}$ ebenfalls stoßinvariant.

so erhaltenen Gleichungen. Unter Beachtung von (22) erhält man dann

$$
\left.
\begin{aligned}
&\int \ln f^{(0)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \ln f^{(0)} \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + \vec{F} \int \ln f^{(0)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&+ \int \Phi^{(1)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \Phi^{(1)} \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + \vec{F} \int \Phi^{(1)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&+ \int \Phi^{(2)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \Phi^{(2)} \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + \vec{F} \int \Phi^{(2)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega - \\
&- \frac{1}{2} \int \Phi^{(1)\,2} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega - \frac{1}{2} \int \Phi^{(1)\,2} \vec{c} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega - \\
&\qquad - \vec{F} \frac{1}{2} \int \Phi^{(1)\,2} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&+ \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \ln f^{(0)} \vec{c} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&\qquad + \vec{F} \int \ln f^{(0)} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&+ \int \Phi^{(1)} \frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \Phi^{(1)} \frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \Phi^{(1)} \vec{c} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&\qquad + \vec{F} \int \Phi^{(1)} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&+ \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_2 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_1 f^{(1)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \int \ln f^{(0)} \frac{\partial_0 f^{(2)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \\
&\qquad + \int \ln f^{(0)} \vec{c} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + \vec{F} \int \ln f^{(0)} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega \\
&= \int \Phi^{(1)} [I(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)})]\, d\vec{c}\, d\Omega + \\
&\qquad + \int \Phi^{(2)} [I(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)})]\, d\vec{c}\, d\Omega - \\
&\qquad - \frac{1}{2} \int \Phi^{(1)\,2} [I(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)})]\, d\vec{c}\, d\Omega + \\
&\qquad + \int \Phi^{(1)} [I(f^{(0)} f_1^{(2)}) + I(f^{(1)} f_1^{(1)}) + I(f^{(2)} f_1^{(0)})]\, d\vec{c}\, d\Omega .
\end{aligned}
\right\} \quad (35)
$$

Die Umformung der ersten und fünften Zeile von (35) ist schon bei der Behandlung der ersten Näherung durchgeführt worden und ergab nach Multiplikation mit $-k$ Gl. (34). Ebenso wurde dort gezeigt, daß die zweite Zeile gegen die achte weggehoben werden kann.

Die Umformung des ersten Gliedes der dritten Zeile führt auf

$$\int \Phi^{(2)} \frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega = \frac{\partial_0}{\partial t} \int f^{(0)} \Phi^{(2)} d\vec{c}\, d\Omega - \int f^{(0)} \frac{\partial_0 \Phi^{(1)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega .$$

Diese Zeile gibt also weder einen Beitrag zur Bilanz von $s^{(0)}$ noch zu der von $s^{(1)}$, sie wird daher [vgl. (16b)] gegen die neunte weggehoben.

Die vierte und sechste Zeile liefern Beiträge zur Bilanz von $s^{(1)}$. Die Umformung der vierten Zeile führt nach Multiplikation mit $-k$ auf

$$\left.\begin{aligned} -\varrho \frac{D_0 s^{(1)}}{Dt} + \frac{k}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \Phi^{(1)} d\vec{c}\, d\Omega - k \int f^{(1)} \frac{D_0 \Phi^{(1)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega - \\ - k \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega - k\vec{F} \int f^{(1)} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega , \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

die der sechsten liefert

$$\left.\begin{aligned} 2\varrho \frac{D_0 s^{(1)}}{Dt} - k \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \Phi^{(1)} d\vec{c}\, d\Omega + k \int f^{(1)} \frac{D_0 \Phi^{(1)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + k\vec{F} \int f^{(1)} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega . \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Die siebte Zeile von (35) trägt zur Bilanz von $s^{(0)}$ bei. Ihre Umformung ergibt nach Multiplikation mit $-k$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial_2 \varrho s^{(0)}}{\partial t} - k \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(2)} \ln f^{(0)} d\vec{c}\, d\Omega + k \int f^{(0)} \frac{\partial_2 \ln f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k \int f^{(1)} \frac{\partial_1 \ln f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega + k \int f^{(2)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega + \\ + k \int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(2)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}} d\vec{c}\, d\Omega + k\vec{F} \int f^{(2)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega . \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Beachtet man schließlich die Beziehungen*

$$\int f^{(1)} \frac{\partial_1 \ln f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega = 0 \qquad \int f^{(2)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega = 0$$

$$\int f^{(2)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} d\vec{c}\, d\Omega = 0 \qquad \frac{\partial_2 \varrho s^{(0)}}{\partial t} = \varrho \frac{\partial_2 s^{(0)}}{\partial t}$$

und die Definition

$$\frac{D_{0+1+2}}{Dt} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \frac{\partial_1}{\partial t} + \frac{\partial_2}{\partial t} + c_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} ,$$

* Vgl. die Fußnote auf S. 166.

so führt die Addition von (34), (36), (37), (38) zu folgendem Ausdruck für die Entropiebilanz in zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho\left[\frac{D_{0+1+2}}{Dt}s^{(0)}+\frac{D_0}{Dt}s^{(1)}\right]-\\
&\quad-k\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\int(\vec{c}-\vec{c}_0)\left[(f^{(0)}+f^{(1)}+f^{(2)})\ln f^{(0)}+\frac{1}{2}f^{(1)}\Phi^{(1)}\right]d\vec{c}\,d\Omega+\\
&\quad+k\int f^{(0)}\frac{D_{0+1+2}}{Dt}\ln f^{(0)}\,d\vec{c}\,d\Omega+\\
&\quad+k\int(\vec{c}-\vec{c}_0)(f^{(0)}+f^{(1)}+f^{(2)})\frac{\partial\ln f^{(0)}}{\partial\vec{r}}d\vec{c}\,d\Omega+\\
&\quad+k\vec{F}\int f^{(0)}\frac{\partial\ln f^{(0)}}{\partial\vec{c}}d\vec{c}\,d\Omega+\\
&\quad+k\int\Phi^{(1)}\left[I(f^{(0)}f_1^{(2)})+I(f^{(1)}f_1^{(1)})+I(f^{(2)}f_1^{(0)})\right]d\vec{c}\,d\Omega-\\
&\quad-\frac{k}{2}\Phi^{(1)2}\left[I(f^{(0)}f_1^{(1)})+I(f^{(1)}f_1^{(0)})\right]d\vec{c}\,d\Omega=0.
\end{aligned}\right\}\quad(39)$$

14. Die den Enskog-Lösungen $f^{(0)}$ bzw. $f^{(0)}+f^{(1)}$ entsprechenden Näherungen für die Entropiebilanzgleichung der kinetischen Theorie sind Gleichungen für die Bilanz des Mittelwertes von $\ln f^{(0)}$ also des Mittelwertes einer Linearkombination von Stoßinvarianten. Dadurch wird die Erwartung bestätigt, daß die thermodynamische Beschreibung der Vorgänge in gasförmigen Einkomponentensystemen in dieser Näherung mit der kinetischen übereinstimmt. Aus dem Ausdruck für die zweite Näherung der Entropiebilanz folgt dahingegen, daß für Verteilungen, die durch die Enskog-Lösung $f^{(0)}+f^{(1)}+f^{(2)}$ dargestellt werden, die thermodynamische Methode offenbar keine adäquate Beschreibung der Vorgänge liefert*.

Im Rahmen dieser Arbeit haben wir uns also nunmehr mit den Bewegungsgleichungen (27) und (34) zu beschäftigen und daraus mit Hilfe der Ausdrücke (20), (21) die Entropiebilanzen des Einkomponentengases durch Wärmeleitung und innere Reibung darzustellen.

V. Die Darstellung der Entropiebilanz des Einkomponentensystems. Der Fall des ungehemmten und des gehemmten Energieaustausches zwischen translatorischen und inneren Freiheitsgraden

15. Die Ausdrücke für die Entropiebilanz des Einkomponentensystems erhält man durch Einsetzen der Beziehungen für $\ln f^{(0)}$ und dessen Ableitungen in die Gln. (27) und (34). Nach (20) gilt für Medien mit ungehemmtem Energieaustausch zwischen translatorischen und inneren Freiheitsgraden

$$\ln f^{(0)}=-\frac{1}{kT}\left[\frac{m}{2}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega)\right]-\ln Z,$$

* Vgl. hierzu die Arbeit von Kohler [17].

daraus erhält man

$$\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}} = -\left[\frac{m}{2k}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2 + \frac{E_i(\Omega)}{k}\right]\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\frac{1}{T} + \frac{m}{kT}\left[(\vec{c}-\vec{c}_0)\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\right]\vec{c}_0 - \frac{\partial \ln Z}{\partial \vec{r}}$$

$$\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} = -\frac{m}{kT}(\vec{c}-\vec{c}_0)$$

$$\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} = \frac{1}{kT^2}\left[\frac{m}{2}(\vec{c}-\vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega)\right]\frac{D_0 T}{Dt} + \frac{m}{kT}(\vec{c}-\vec{c}_0)\frac{D_0 \vec{c}_0}{Dt} -$$

$$- \frac{\partial \ln Z}{\partial T}\frac{D_0 T}{Dt} + m\frac{\partial \frac{\ln Z}{m}}{\partial \frac{1}{\varrho}}\frac{1}{\varrho^2}\frac{D_0 \varrho}{Dt}.$$

Wegen des Zusammenhanges

$$\bar{\mu} = -kT\ln Z \qquad \mu = -kT\frac{\ln Z}{m}$$

($\bar{\mu}$ = chemisches Potential pro Molekül) folgen aus den thermodynamischen Relationen

$$\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T} = -\frac{u}{T^2} \qquad \frac{\partial F}{\partial V} = -p$$

(F = freie Energie; u = innere Energie; p = Druck)

die Beziehungen

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{\bar{\varepsilon}}{kT^2}; \qquad \frac{\partial \frac{\ln Z}{m}}{\partial \frac{1}{\varrho}} = \frac{p}{kT},$$

wobei $\bar{\varepsilon}$ die innere Energie pro Molekül bedeutet. Bei der Durchführung der durch (27) und (34) vorgeschriebenen Integrationsprozesse erhält man die Gleichungen

$$\int (\vec{c}-\vec{c}_0) f^{(0)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0$$

$$I_q^{(0)} = 0$$

$$\int (\vec{c}-\vec{c}_0) f^{(1)} \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega = -\frac{\vec{I}_q^{(1)}}{kT}$$

$$\int f^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0$$

$$\int f^{(0)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}\, d\Omega = -\frac{p}{kT}\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\vec{c}_0$$

$$\int (\vec{c}-\vec{c}_0) f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}\, d\Omega = \frac{m}{kT}\int f^{(0)} (\vec{c}-\vec{c}_0)\left[(\vec{c}-\vec{c}_0)\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\right]\vec{c}_0\, d\vec{c}_0\, d\Omega$$

$$= \frac{1}{kT}\, p\, \boldsymbol{U} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}},$$

$$\int (\vec{c}-\vec{c}_0) f^{(1)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}\, d\Omega = -\frac{1}{k}\vec{I}_q^{(0)}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\frac{1}{T} + \frac{1}{kT}\boldsymbol{P}^{(1)} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}},$$

$$\int f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}}\, d\vec{c}\, d\Omega = 0.$$

Einsetzen der Ausdrücke ergibt dann

$$\frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} = 0 \tag{40}$$

bzw.

$$\varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\vec{I}_q}{T} - \vec{I}_q \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} [\boldsymbol{P}^{(0+1)} - p\, \boldsymbol{U}] : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}} = 0. \tag{41}$$

16. Zur Aufstellung der Entropiebilanz des Einkomponentensystems für Medien mit gehemmtem Energieaustausch zwischen translatorischen und inneren Freiheitsgraden geht man von (21) aus. Damit wird

$$\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}} = -\frac{m}{2k} (\vec{c} - \vec{c}_0)^2 \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_a} - \frac{E_i(\Omega)}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_i} + \\ + \frac{m}{k T_a} \left[(\vec{c} - \vec{c}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right] \vec{c}_0 - \frac{\partial \ln Z_a Z_i}{\partial \vec{r}}$$

$$\frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}} = -\frac{m}{k T_a} (\vec{c} - \vec{c}_0)$$

$$\frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} = \frac{1}{k T_a^2} \frac{m}{2} (\vec{c} - \vec{c}_0)^2 \frac{D_0 T_a}{Dt} + \frac{E_i(\Omega)}{k T_i^2} \frac{D_0 T_i}{Dt} + \frac{m}{k T_a} (\vec{c} - \vec{c}_0) \frac{D_0 \vec{c}_0}{Dt} - \\ - \frac{\partial \ln Z_a}{\partial T_a} \frac{D_0 T_a}{Dt} - \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T_i} \frac{D_0 T_i}{Dt} + m \frac{\partial \frac{\ln Z_a}{m}}{\partial \frac{1}{\varrho}} \frac{1}{\varrho^2} \frac{D_0 \varrho}{Dt},$$

wobei

$$\frac{\partial \ln Z_a}{\partial T_a} = \frac{\overline{\varepsilon_a}}{k T_a^2}; \quad \frac{\partial \ln Z}{\partial T_i} = \frac{\overline{\varepsilon_i}}{k T_i^2}$$

$$\frac{\partial \frac{\ln Z_a}{m}}{\partial \frac{1}{\varrho}} = \frac{p}{k T_a}.$$

Die Durchführung der durch (27) und (34) vorgeschriebenen Integrationsprozesse ergibt

$$\int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(0)} \ln f^{(0)} d\vec{c}\, d\Omega = 0$$

$$\vec{I}_{qa}^{(0)} = 0$$

$$\vec{I}_{qi}^{(0)} = 0$$

$$\int (\vec{c} - \vec{c}_0) f^{(1)} \ln f^{(0)} d\vec{c}\, d\Omega = -\frac{\vec{I}_{qa}^{(1)}}{k T_a} - \frac{\vec{I}_{qi}^{(1)}}{k T_i}$$

$$\int f^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f^{(0)}}{\partial t} d\vec{c}\, d\Omega = 0$$

$$\int f^{(0)} \frac{D_0 \ln f^{(0)}}{Dt} d\vec{c}\, d\Omega = -\frac{p}{k T_a} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{c}_0$$

$$\int (\vec{c}-\vec{c}_0)\, f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}\, d\Omega = \frac{1}{k T_a}\, p\, \boldsymbol{U} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$$

$$\int (\vec{c}-\vec{c}_0)\, f^{(1)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}\, d\Omega = -\frac{\vec{I}_{qa}^{(0)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_a} - \frac{\vec{I}_{qi}^{(0)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_i} + \frac{1}{k T_a} \boldsymbol{P}^{(1)} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$$

$$\int f^{(0)} \frac{\partial \ln f^{(0)}}{\partial \vec{c}}\, d\vec{c}\, d\Omega \qquad = 0.$$

Einsetzen dieser Ausdrücke liefert schließlich

$$\frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} = 0 \tag{42}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left[\frac{\vec{I}_{qa}^{(1)}}{T_a} + \frac{\vec{I}_{qi}^{(1)}}{T_i} \right] - \vec{I}_{qa} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_a} - I_{qi}^{(1)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_i} + \\ + \frac{1}{T_a} [\boldsymbol{P}^{(0+1)} - p\, \boldsymbol{U}] : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

In dieser Entropiebilanzgleichung treten zwei Temperaturen auf, die dem energetisch entkoppelten translatorischen und inneren System entsprechen. Auf die Rolle der inneren Temperatur in der Dynamik von Gasen ist in anderem Zusammenhang von mehreren Autoren [*18*], [*19*], [*20*], vom phänomenologischen Standpunkt insbesondere von MEIXNER [*21*], vom kinetischen von WANG und UHLENBECK [*22*] hingewiesen worden.

17. Die Gl. (41) ist mit der entsprechenden, thermodynamisch gewonnenen Entropiebilanzgleichung [*13*] bis [*16*], [*23*], [*24*] dann identisch, wenn man unter dem in letztere Gleichung eingehenden Wärmestrom bzw. dem Reibungsdrucktensor die mit den Enskog-Lösungen $f^{(1)}$ bzw. $f^{(0)}+f^{(1)}$ berechneten Näherungen versteht.

Die Gl. (43) hätte sich ebenfalls mit den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse gewinnen lassen, wenn man ausgehend von der auf den betrachteten Fall spezialisierten Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$\frac{Ds}{Dt} = \frac{1}{T_a} \frac{Du_a}{Dt} + \frac{1}{T_i} \frac{Du_i}{Dt} + \frac{p}{T_a} \frac{D \frac{1}{\varrho}}{Dt} \qquad \text{(Einkomponentensystem)}$$

die Ableitungen $\frac{Du_a}{Dt}$ bzw. $\frac{Du_i}{Dt}$ mit Hilfe der Gln. (12a), (12b) eliminiert hätte. Daraus folgt, daß die thermodynamische Beschreibungsweise von Transporterscheinungen in Einkomponentengasen in dem Bereich der Gleichgewichtsabweichungen, in dem die Verteilung durch die Lösung $f^{(0)}+f^{(1)}$ beschrieben wird, mit der kinetischen Behandlungsweise übereinstimmt. (40), (41), (42) und (49) zeigen weiterhin, daß irreversible Prozesse nur durch die Lösung $f^{(1)}$ veranlaßt werden; die in Feldern lokaler Gleichgewichtsverteilungen ablaufenden Zustandsänderungen erfolgen isentrop [*25*], [*26*], [*27*].

Streng genommen ist dieser Fall in der Natur nicht realisiert, da nach der Enskogschen Theorie jedes Feld von u, ϱ, $\vec{c}_0$ eine Störung der Gleichgewichtsverteilung verursacht. Trotzdem bedeutet die Annahme einer Hemmung der irreversiblen Prozesse bei bestimmten Eigenschaften der Felder eine gute Näherung, die z.B. für die meisten Probleme der technischen Hydrodynamik vollkommen ausreichend ist.

VI. Relaxationserscheinungen in Einkomponentengasen

18. Dem Enskogschen Verfahren zur Lösung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Einstellung einer Verteilungsfunktion zu bestimmten Feldern ϱ, u, $\vec{c}_0$ schnell erfolgt, gemessen an der Veränderung der Felder*.

In die Verteilungsfunktion gehen infolgedessen nur Parameter ein, die durch die Felder bestimmt sind; die Änderung der Verteilung durch die Änderung der Parameter wird die Enskogschen Gln. (16b, c, d) beschrieben.

In den Abschnitten IV und V sind an Hand der Entropiebilanz Parameteränderungen untersucht worden, die nur durch Transportphänomene verursacht waren.

Im folgenden untersuchen wir die Modifikationen, die unsere Gleichungen erfahren, wenn wir außerdem Relaxationserscheinungen betrachten.

19. Relaxationserscheinungen in gasförmigen Einkomponentensystemen kann man erhalten, wenn man vom Grenzfall der totalen thermischen Isolation der einzelnen Freiheitsgrade ausgeht, dem eine lokale Gleichgewichtsverteilung der Form (21) entspricht. Läßt man nun eine gewisse Anzahl von Stößen zu, für die (neben Masse und Impuls) nur die Gesamtenergie der am Stoß beteiligten Moleküle Stoßinvariante ist, so wird durch diese Stöße ein Austausch von Energie zwischen den einzelnen Freiheitsgraden bewirkt. Der Austausch erfolgt jedoch in Zeiten, die mit der für den Ablauf von Transporterscheinungen notwendigen Zeit kommensurabel werden.

Bezeichnet $I(ff_1)$ die Zahl derjenigen Stöße, für die die Energien der einzelnen Freiheitsgrade Stoßinvariante sind, $I_r(ff_1)$ die Zahl derjenigen, für die die Gesamtenergie stoßinvariant ist, so erhält man je nach dem Verhältnis der Wirksamkeit der beiden Stoßglieder die folgenden Möglichkeiten für die Aufteilung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung

$$0 = I(f^{(0)} f_1^{(0)}), \tag{44a}$$

$$\frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}} = I(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)}) + I_r(f^{(0)} f_1^{(0)}), \tag{44b}$$

* Diesen Tatbestand pflegt man durch das Schlagwort von der Hemmung des makroskopischen Ablaufes hinsichtlich der Einstellung der Verteilung zu kennzeichnen.

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t}+\vec{c}\,\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}\,\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{c}}=I(f^{(0)}f_1^{(2)})+I(f^{(1)}f_1^{(1)})+I(f^{(2)}f_1^{(0)})+\\ +I_r(f^{(0)}f_1^{(1)})+I_r(f^{(1)}f_1^{(0)})\end{aligned}\right\}\quad(44\,\mathrm{c})$$

bzw. statt (44b, c)*

$$\frac{\partial_0 f^{(0)}}{\partial t}+\vec{c}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{c}}=I(f^{(0)}f_1^{(1)})+I(f^{(1)}f_1^{(0)}),\quad(45\,\mathrm{a})$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial_1 f^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f^{(1)}}{\partial t}+\vec{c}\,\frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}\,\frac{\partial f}{\partial \vec{c}}=I(f^{(0)}f_1^{(2)})+I(f^{(1)}f_1^{(1)})+I(f^{(2)}f_1^{(0)})+\\ +I_r(f^{(0)}f_1^{(0)}).\end{aligned}\right\}\quad(45\,\mathrm{b})$$

Zur Ableitung der Entropiebilanzgleichungen für Medien mit Relaxationsverhalten gehen wir wie im Abschnitt IV vor. Dabei ist aber zu beachten, daß der Logarithmus der aus (44a) bestimmten Verteilungsfunktion $\ln f^{(0)}$ nur hinsichtlich der Stöße $I(f f_1)$ die Eigenschaft hat, Linearkombination von Stoßinvarianten zu sein.

Geht man von (44b, c) aus und beachtet man die Formeln von **16.**, so liefert die Durchführung der Rechnung die Entropiebilanzgleichungen

$$\varrho\,\frac{D_0 s^{(0)}}{Dt}+k\int I_r(f^{(0)}f_1^{(0)})\ln f^{(0)}\,d\vec{c}\,d\Omega=0\quad(46)$$

und

$$\left.\begin{aligned}\varrho\,\frac{D_{0+1}}{Dt}s^{(0)}+\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left[\frac{\vec{I}_{qa}^{(1)}}{T_a}+\frac{\vec{I}_{qi}^{(1)}}{T_i}\right]-\vec{I}_{qa}^{(1)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\frac{1}{T_a}-\vec{I}_{qi}^{(1)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\frac{1}{T_i}+\\ +\frac{1}{T_a}[\boldsymbol{P}^{(0+1)}-p\boldsymbol{U}]:\frac{\partial\vec{c}_0}{\partial\vec{r}}+\\ +k\int[I_r(f^{(0)}f_1^{(0)})+I_r(f^{(0)}f_1^{(1)})+I_r(f^{(1)}f_1^{(0)})]\ln f^{(0)}\,d\vec{c}\,d\Omega.\end{aligned}\right\}\quad(47)$$

Geht man von (45a), (45b) aus, so erhält man für die Entropiebilanz in nullter Näherung Gl. (42), während sich für die erste Näherung folgender Ausdruck ergibt:

$$\left.\begin{aligned}\varrho\,\frac{D_{0+1}}{Dt}s^{(0)}+\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left[\frac{\vec{I}_{qa}^{(1)}}{T_a}+\frac{\vec{I}_{qi}^{(1)}}{T_i}\right]-\vec{I}_{qa}^{(1)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\frac{1}{T_a}-\vec{I}_{qi}^{(1)}\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\frac{1}{T_i}+\\ +\frac{1}{T_a}[\boldsymbol{P}^{(0+1)}-p\boldsymbol{U}]:\frac{\partial\vec{c}_0}{\partial\vec{r}}+k\int I_r(f^{(0)}f_1^{(0)})\ln f^{(0)}\,d\vec{c}\,d\Omega.\end{aligned}\right\}\quad(48)$$

* Der Fall, daß der Energieaustausch zwischen den einzelnen Freiheitsgraden so langsam erfolgt, daß das Relaxationsglied $I_r(f^{(0)}f_1^{(0)})$ erst in (16d) einzuordnen ist, braucht hier nicht untersucht zu werden. Zur Ableitung der Entropiebilanzgleichungen, die der thermodynamischen Näherung entsprechen, wird (16d) *nicht* herangezogen. Ein Relaxationsglied in dieser Gleichung trägt zur Entropieproduktion in der thermodynamischen Näherung nicht bei; der Energieaustausch zwischen einzelnen Freiheitsgraden verhält sich vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse als total gehemmt. Man hat also den unter **16.** behandelten Fall vor sich. Muß andererseits das Relaxationsglied in (16a) untergebracht werden, dann erhält man den unter **15.** behandelten Grenzfall des total ungehemmten Energieaustausches. Welcher der besprochenen Fälle im einzelnen vorliegt, ist weitgehend von den experimentellen Bedingungen abhängig.

Beachtet man, daß für die die Relaxation bewirkenden Stöße Impuls und Einzelmasse Stoßinvariante bleiben, so erhält man bei Einsetzen von (21) in die Stoßproduktionsglieder

$$\left.\begin{aligned} k\int I_r(f^{(0)} f_1^{(0)}) \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega &= \dot{U}^{(0)}\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_i}\right) \\ k\int [I_r(f^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f^{(1)} f_1^{(0)})] \ln f^{(0)}\, d\vec{c}\, d\Omega &= \dot{U}^{(1)}\left(\frac{1}{T_a}-\frac{1}{T_i}\right), \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

wobei $\dot{U}$ die pro Zeiteinheit zwischen den Freiheitsgraden ausgetauschte innere Energie ist.

Die hier angegebenen Bilanzgleichungen hätte man auch mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse gewinnen können.

Die thermodynamische und die kinetische Beschreibungsweise in Medien mit Relaxationsverhalten stimmt also ebenfalls für die durch $f^{(0)}+f^{(1)}$ dargestellten Verteilungen überein.

Phänomenologisch kann man zwischen den Gln. (47) und (48) nicht unterscheiden. Gl. (46) stellt den Spezialfall für uniforme Systeme, bzw. eine Näherung der umfassenderen Gln. (47) und (48) dar, wenn die Transportphänomene gegenüber den Relaxationserscheinungen zu vernachlässigen sind.

20. Vom Standpunkt der Theorie der Schallabsorption repräsentiert die Gl. (41) den reinen Kirchhoff-Fall [*28*], d.h. für diese Medien wird die Absorption und Dispersion des Schalls allein durch den Ablauf der Transportphänomene bewirkt.

Die Theorie der Schallabsorption durch Relaxation und Transporterscheinungen ist von Meixner [*29*], [*30*] aufgestellt worden, wobei er jedoch vom Begriff der inneren Temperatur keinen Gebrauch machte, sondern die Relaxationserscheinungen durch chemische Übergänge zwischen fiktiv gehemmten Anregungszuständen — also durch Reaktionen in Vielkomponentensystemen — beschrieb. Unsere Gln. (47), (48) stimmen mit den Meixnerschen überein mit der Besonderheit, daß der Begriff der inneren Temperatur (im Spezialfall einer inneren Temperatur) zur Beschreibung der Anzahl der angeregten Zustände benutzt wird.

Die Näherung (46) entspricht dem oft diskutierten Fall, daß die Schallabsorption allein durch Relaxationserscheinungen bewirkt wird [*31*], [*32*].

21. Das Ergebnis dieser Arbeit kann folgendermaßen zusammengefaßt werden: Die Thermodynamik irreversibler Prozesse beschreibt die in Einkomponentengasen möglichen Erscheinungen solange richtig, als die Verteilung durch die Enskog-Lösung $f^{(0)}+f^{(1)}$ hinreichend genau approximiert wird. Im zweiten Teil dieser Arbeit soll die Charakterisierung der thermodynamischen Näherung für das Zweikomponentengas durchgeführt werden, womit nach **5.** das im Titel der Arbeit genannte Problem erschöpfend behandelt ist.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich mehreren Diskussionen mit Herrn Professor Dr. J. MEIXNER. Ebenso habe ich ihm für die kritische Durchsicht des gesamten Manuskripts zu danken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat den Beginn meiner Untersuchungen durch ein Stipendium ermöglicht, wofür ich ihr meinen verbindlichen Dank ausspreche

Literatur

[*1*] PRIGOGINE, I.: Physica **15**, 272 (1949). Vgl. auch ONO, S.: Sci. Pap. Coll. General Education **5**, 87 (1955). — ENSKOG, D.: Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Diss. Upsala 1917, S. 108ff. — ENSKOG, D.: Z. Physik **54**, 498 (1929). — [*2*] EUCKEN, A., u. R. BECKER: Z. phys. Chem., Abt. B **27**, 219 (1934). — [*3*] EUCKEN, A., u. R. BECKER: Z. phys. Chem., Abt. B **27**, 235 (1934). — [*4*] EUCKEN, A., u. H. JAACKS: Z. phys. Chem., Abt. B **30**, 85 (1935). — [*5*] EUCKEN, A., u. E. NÜMANN: Z. phys. Chem., Abt. B **36**, 163 (1937). — [*6*] KÜCHLER, L.: Z. phys. Chem., Abt. B **41**, 199 (1938). — [*7*] EUCKEN, A., u. S. AYBAR: Z. phys. Chem., Abt. B **46**, 195 (1940). — [*8*] ENSKOG, D.: Phys. Z. **12**, 533 (1911). — [*9*] ENSKOG, D.: Dissertation S. 10. — [*10*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, S. 51. Cambridge 1952. — [*11*] ENSKOG, D.: Dissertation S. 21ff. — [*12*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: l. c. S. 107ff. — [*13*] MEIXNER, J.: Ann. Physik (5) **39**, 333 (1941). — [*14*] PRIGOGINE, I.: Etude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles. Liège 1947. — [*15*] GROOT, S. R. DE: Thermodynamics of irreversible Processes. Amsterdam 1952. — [*16*] HAASE, R.: Ergebn. exakt. Naturw. **26**, 56 (1952). — [*17*] KOHLER, M.: Z. Physik **127**, 201 (1950). — [*18*] UBBELOHDE, A. R.: J. Chem. Phys. **3**, 219 (1934). — [*19*] SCHÄFER, K.: Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 212 (1940). — [*20*] SCHÄFER, K.: Ann. Physik (5) **42**, 176 (1942). — [*21*] MEIXNER, J.: Z. Physik **124**, 129 (1947). — [*22*] WANG-CHANG, C. S., and G. E. UHLENBECK: University of Michigan Publikation, C. M.-681, 1951. — [*23*] MEIXNER, J.: Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 235 (1943). Gl. (34). — [*24*] MEIXNER, J.: Ann. Physik (5) **43**, 244 (1943). — [*25*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: l. c. S. 113. — [*26*] ENSKOG, D.: Dissertation S. 34. — [*27*] ENSKOG, D.: Dissertation S. 63. — [*28*] KIRCHHOFF, G.: Pogg. Ann. **134**, 177 (1868). — [*29*] MEIXNER, J.: Ann. Physik (5) **43**, 470 (1943). — [*30*] MEIXNER, J.: Acustica **2**, 110 (1952). — [*31*] KNESER, H. O.: Ann. Physik (5) **11**, 761 (1931). — [*32*] KNESER, H. O.: Ergebn. exakt. Naturw. **22**, 121 (1949).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 177—191 (1957)

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

Untersuchungen über den Energieverlust langsamer Elektronen in Stickstoff

Von

RUDOLF HAAS

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Januar 1957)

Die unelastische Wechselwirkung von Stickstoffmolekülen und Elektronen der Energie 1 bis 5,6 eV wurde mit Hilfe einer bekannten elektrischen Vielfachstoßmethode untersucht. Zur Messung dienten Edelgas-Stickstoffgemische. Die Stickstoffstoßzahlen wurden von 2 bis 20 variiert. Es zeigte sich: Für Elektronenenergien kleiner als 1,5 eV wird innerhalb der Meßgenauigkeit keine unelastische Wechselwirkung mit Stickstoff beobachtet, d.h. der relative Energieverlust pro Stoß ist in diesem Bereich kleiner als das 100fache des elastischen Energieverlustes. Oberhalb 1,5 eV steigt der unelastische Querschnitt sehr stark an. Die Energieverluste betragen ein Mehrfaches eines Schwingungsquants bei einem Stoß. Die Elektronen zeigen nach jedem unelastischen Stoß eine von der Anfangsenergie und der Stoßzahl unabhängige Restenergie von etwa 1,5 eV. Erst bei Energien über 5 eV treten auch geringere Energieverluste mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit auf. Der unelastische Querschnitt, der für diese Energieverluste berechnet wurde, zeigt in der Nähe des Wirkungsquerschnittmaximums des Stickstoffs ebenfalls ein Maximum von etwa 15% des Gesamtquerschnitts. Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß es in diesem Energiebereich bei einem unelastischen Stoß zu der vorübergehenden Bildung eines instabilen N_2^--Komplexes kommt.

1. Einleitung

Die rein optischen Untersuchungen über die Anregungszustände von Gasen wurden des öfteren durch die Beobachtung der Wechselwirkung von Elektronen mit Gasen ergänzt. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden ist jedoch der, daß Elektronen eine weit intensivere Wechselwirkung ausüben können als reine elektromagnetische Quanten. Daher werden bei Elektronenstoß auch oft optisch verbotene Termübergänge beobachtet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit unelastischen Stößen von Elektronen, deren Energie nicht ausreicht, um einen Elektronenterm des Stickstoffs anzuregen. Nach Messungen von MAIER-LEIBNITZ und SPONER [*1*] wäre dazu eine Energie von 6,7 eV nötig. Diese entspricht dem niedrigsten bekannten Term des Stickstoffmoleküls $A^3\,\Sigma_u^+$. Zwischen 1 und 5,6 eV bleibt daher den Elektronen für größere Energieverluste nur die Möglichkeit Schwingungsquanten zu übertragen (0,288 eV), da die Rotationsquanten um eine Größenordnung kleiner sind. Dies ist nach FRANCK [*2*] auf folgende Weise möglich: Ein langsames Elektron deformiert während der Stoßzeit, die ihm zur Verfügung

steht, die Elektronenhülle des Moleküls und kann damit potentielle Energie auf die beiden Kerne übertragen. Während jedoch die erstere Veränderung wieder adiabatisch zurückgehen muß (es wurden keine Elektronenterme angeregt), kann der Gewinn an potentieller Energie der Kerne in Schwingungsenergie umgesetzt werden.

Über den Energieverlust von 5 eV Elektronen liegen Messungen von HARRIES [3] vor. Das Prinzip der Anordnung war dasselbe wie in der vorliegenden Arbeit. HARRIES nahm die Abhängigkeit der Flächen unter den normierten Gegenspannungskurven von der mittleren Stoßzahl der Elektronen auf. Diese Flächen sind ein Maß für die mittlere Energie der Elektronen. Er erhielt eine lineare Abhängigkeit der mittleren Energie der Elektronen von der Stoßzahl. Dieses Ergebnis deutete er als die Übertragung eines Schwingungsquants bei durchschnittlich 79 Stößen.

Einer völlig anderen Untersuchungsmethode bedienten sich CROMPTON und SUTTON [4]. Sie verwendeten eine Apparatur nach TOWNSEND [5] und bestimmten den relativen Energieverlust der Elektronen in Stickstoff mit Hilfe von Triftgeschwindigkeitsmessungen im elektrischen Feld nach folgender Methode: Bei stationärer, bekannter Triftgeschwindigkeit läßt sich mit der mittleren Stoßzahl der relative Energieverlust der Elektronen pro Stoß η aus dem Energiegewinn durch das angelegte elektrische Feld berechnen. η steigt zwischen 1 und 2 eV Elektronenenergie plötzlich sehr steil bis zum 10fachen des Wertes unter 1 eV an und erreicht bei 2 eV den Wert $\eta = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$. Dort wurden die Messungen abgebrochen. Im Gegensatz zu den Messungen von HARRIES (bei 5 eV) würden hier 2 eV Elektronen im Mittel bei je 12 Stößen ein Schwingungsquant anregen können. Dieser Wert für η ist etwa doppelt so groß wie der von HEALEY und READ [6] veröffentlichte Wert, der auf eine ähnliche Weise gewonnen wurde.

Eine weitere für diese Arbeit sehr interessante Veröffentlichung stammt von COLLI und FACCHINI [7]. Sie ermittelten die Triftgeschwindigkeit von Elektronen in reinem Argon und in Argon-Stickstoffgemischen. Besonders große Sorgfalt verwendeten sie auf die Reinheit der Gase. Es zeigte sich eine sehr starke Abhängigkeit der Triftgeschwindigkeit von der Stickstoffbeimengung. Bei 0,1 % Stickstoff stieg sie bereits fast auf das Dreifache. Das ist sehr viel, wenn man bedenkt, daß nur etwa jeder tausendste Stoß auf Stickstoff entfällt. Weiterhin tritt nahezu eine Verdopplung der Triftgeschwindigkeit bereits bei einem normierten Zugfeld $E/p = 0{,}1$ Volt cm^{-1} Torr^{-1} auf. Für 6 eV Elektronen wird bei $p = 1$ Torr in diesem Bereich der durch das schwache Feld bewirkte Energiezuwachs durch den elastischen Energieverlust in Argon wieder aufgehoben. Der große Einfluß der sehr geringen Stickstoffbeimengungen bei kleinem Zugfeld kann also nur durch ungewöhnlich häufige und große unelastische Verluste in Stickstoff bei Energien unterhalb der

Elektronenterme erklärt werden. Die Autoren haben auf die Notwendigkeit dieser Erklärung allerdings nicht hingewiesen.

Außerdem existiert eine Reihe von theoretischen Arbeiten über die Stoßanregung von Rotations- und Schwingungszuständen bei symmetrischen Molekülen. Berechnungen für langsame Elektronen sind jedoch äußerst schwierig durchzuführen, da die Bornsche Näherung nicht mehr zulässig ist. Außerdem ist die Störung der Elektronenfiguration durch ein in der Nähe befindliches Elektron so stark, daß es angebracht sein sollte, mit einer Elektronenkonfiguration zu rechnen, bei der die Elektronenzahl des Moleküls um 1 vermehrt ist. Stattdessen wird, soweit bekannt, immer die Wechselwirkung zwischen einem neutralen Molekül und einem Elektron betrachtet.

Fisk [*8*], [*9*] berechnete den Wirkungsquerschnitt von Stickstoff und anderen molekularen Gasen nach einer Methode von Allis und Morse, die den Ramsauer-Effekt atomarer Gase damit beschreiben konnten. Er benützte für die Darstellung des Moleküls eine Self-consistent-Field-Methode und setzte nur elastische Wechselwirkung voraus. Die außerordentlich gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Gesamtquerschnitt des Stickstoffs (im Gegensatz zu einigen anderen Gasen) führt er darauf zurück, daß seine Annahme über die rein elastische Wechselwirkung richtig war. Das sollte wenigstens für den Bereich des Wirkungsquerschnittmaximums zutreffen (Fig. 2).

Morse [*10*] kommt in seiner Arbeit über Rotations- und Schwingungsanregung von symmetrischen Molekülen durch den Stoß langsamer Elektronen ohne Berücksichtigung der Polarisation des Moleküls durch das Elektron zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis von gesamtem Energieverlust zu dem rein elastischen nicht größer als 2 werden kann (unterhalb der Elektronenterme). Dieses Ergebnis steht zu allen Messungen im Gegensatz, auch zu denen von Harries, der den geringsten Energieverlust gemessen hat.

Weitere, verfeinerte Berechnungen für das Wasserstoffmolekül führte Carson [*11*] durch. Er berücksichtigte auch die Abhängigkeit der effektiven Kernladungszahl vom Kernabstand. Für die Übertragung eines Schwingungsquants (ohne Rotationsquant) erhielt er zwar ein Maximum zwischen 1 und 5 eV; aber im übrigen stützen auch seine Ergebnisse die Berechnungen von Morse.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß nach allen obigen Rechnungen die Schwingungsanregung durch langsame Elektronen weniger wahrscheinlich sein sollte, als es schon die bisherigen Experimente gezeigt haben. Eine gewisse Ausnahme bildet eine Arbeit von Gerjouy und Stein [*12*]. Sie berechneten den unelastischen Energieverlust in Stickstoff bei einer Energie unterhalb 1 eV mit Hilfe einer Quadrupolwechselwirkung. Sie kamen zu Ausbeuten, welche sich im Mittel mit den von

CROMPTON und SUTTON [4] gemessenen Werten decken. Es handelt sich in diesem Bereich hauptsächlich um Rotationsanregung. Der hier interessierende Energiebereich wurde von ihren Berechnungen nicht mehr erfaßt.

2. Versuchsanordnung

Es wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die schon früher einige Autoren mit Erfolg zur Ausbeutebestimmung in Gasen bei Elektronenstoß verwendet hatten [3], [13], [14]. Fig. 1 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die Anordnung ist axialsymmetrisch. Von der direkt geheizten Kathode K werden die Elektronen emittiert und anschließend durch ein elektrisches Feld radial nach außen beschleunigt. Ein Teil der Elektronen tritt durch den Schlitz S in den feldfreien Diffusionsraum D aus. Dieser ist nach außen durch ein feinmaschiges Drahtnetz N (Maschenweite 0,3 mm) begrenzt. Zwischen diesem und dem Auffänger A wurde mit einem variablen Gegenfeld die Energieverteilung der Elektronen untersucht. Der Abstand zwischen Drahtnetz und Auffänger betrug zwischen 1 und 1,5 mm.

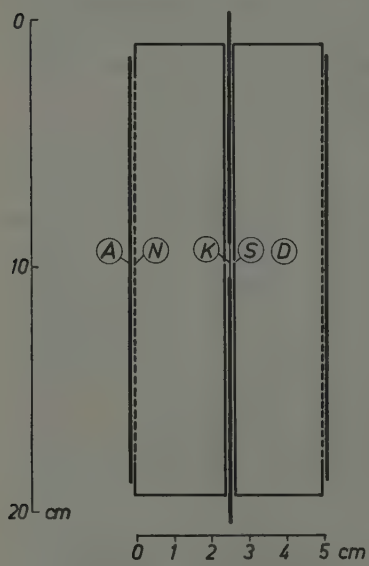


Fig. 1. Elektronenstoßrohr (in beiden Achsenrichtungen sind die Maßstäbe verschieden)

Das Ganze wurde aus Kupfer gefertigt. Eine Ausnahme bildete nur der Glühdraht (Wolfram) und dessen Zuleitungen (Nickel). Sämtliche Metallverbindungen waren mit Kupfer geschweißt oder genietet. Zur Isolation dienten Quarz- und Hartglasröhrchen sowie einige Scheibchen Glimmer. Alle Kupferteile wurden mit verdünnter Salpetersäure abgebeizt, ehe der Aufbau in einem Kolben aus Jenaer Glas eingeblasen wurde. Die hochvakuumdichte Apparatur wurde bei etwa 400° C mit Wasserstoff reduziert, um beim Einblasen entstandenes Kupferoxyd zu entfernen. Anschließend folgte ein mehrtägiges Ausheizen bei höherer Temperatur. Das Reduzieren und Ausheizen wurde so oft wiederholt, bis keine Veränderungen etwaiger Kontaktspannungen mehr feststellbar war. Eine ständig mit flüssigem Sauerstoff beschickte Kühlfalle schützte das Elektronenstoßrohr vor Dämpfen. Zwischen Versuchsanordnung und Kühlfalle befanden sich keinerlei Schliffe oder Kittstellen mehr.

Weiterhin wurde großer Wert darauf gelegt, daß das Leck der Apparatur nie größer als 10^{-9} Torr Liter sec^{-1} war. Damit war gesichert, daß

auch bei mehrstündigen Versuchen mit einer einzigen Gasfüllung keine merkbare Verunreinigung des zu untersuchenden Gasgemisches eintreten konnte.

Die Anzahl der Stöße, die ein Elektron im Mittel bis zu seinem Auftreffen auf den Auffänger erleidet, wird nach der eindimensionalen Diffusionsgleichung für den axialsymmetrischen Fall berechnet zu [*15*]:

$$N = k\, q^2 p^2, \tag{1}$$

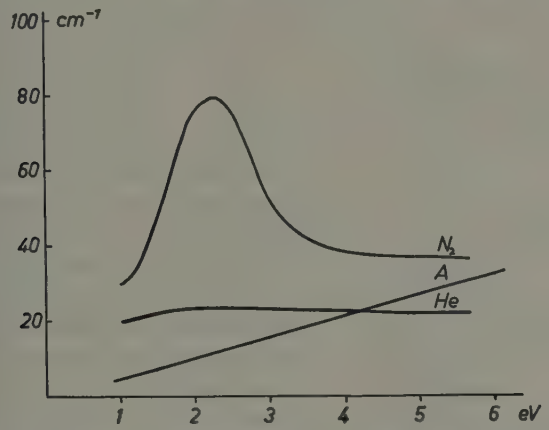


Fig. 2. Die verwendeten Diffusionsquerschnitte von Argon, Helium und Stickstoff

dabei bedeutet $q\,[\mathrm{cm}^{-1}]$ den totalen makroskopischen Wirkungsquerschnitt des Gases in bezug auf Elektronenstoß. p ist der Gasdruck in Torr. Die Geometrie der Anordnung geht in den Faktor k ein:

$$k = 0{,}75\, r_a^2 \left\{ 1 + (r_0/r_a)^2 - \frac{1 - (r_0/r_a)^2}{1\, n\,(r_a/r_0)} \right\}, \tag{2}$$

r_0 und r_a sind die Innen- und Außenradien des Diffusionsraumes. Es wurden zwei verschiedene Geometrien verwendet mit den Faktoren $k = 1{,}7$ und $k = 3{,}3$ mit $r_0 = 0{,}15$ cm und $r_a = 1{,}9$ cm bzw. $r_a = 2{,}6$ cm.

Wenn das zu untersuchende Gas aus einem Gemisch zweier Anteile besteht (z.B. Helium und Stickstoff), dann interessieren sowohl die Gesamtstoßzahl wie auch die auf Stickstoff entfallende Anzahl der Stöße. Für den Fall, daß der Stickstoffanteil weniger als etwa 2 Volumprozente beträgt, läßt sich die Gesamtstoßzahl mit genügender Genauigkeit aus dem Wirkungsquerschnitt des Heliums allein berechnen:

$$N = k\, q_{\mathrm{He}}^2 p_{\mathrm{ges}}^2.$$

Der Anteil der Stöße, die auf Stickstoff entfallen, wird dann:

$$n = \frac{p_{\mathrm{N_2}}}{p_{\mathrm{He}}} \frac{q_{\mathrm{N_2}}}{q_{\mathrm{He}}} N = c \frac{q_{\mathrm{N_2}}}{q_{\mathrm{He}}} N = k \cdot c \cdot q_{\mathrm{N_2}} \cdot q_{\mathrm{He}} \cdot p_{\mathrm{He}}^2. \tag{3}$$

Dabei ist c der Stickstoffgehalt des Gases in Volumanteilen.

Die Wirkungsquerschnitte q müssen für alle nicht isotropisch streuenden Gase durch die Diffusionsquerschnitte q_d ersetzt werden.

Zur Umrechnung [*14*], [*16*], [*17*] wurden die von RAMSAUER und KOLLATH gemessenen Streuwinkelverteilungen verwendet [*18*], [*19*].

Da für Stickstoff keine vollständigen Winkelverteilungen vorlagen und da er eine geringe Vorwärtsstreuung zeigt, wurde der kleinste gemessene Wirkungsquerschnitt als Diffusionsquerschnitt verwendet.

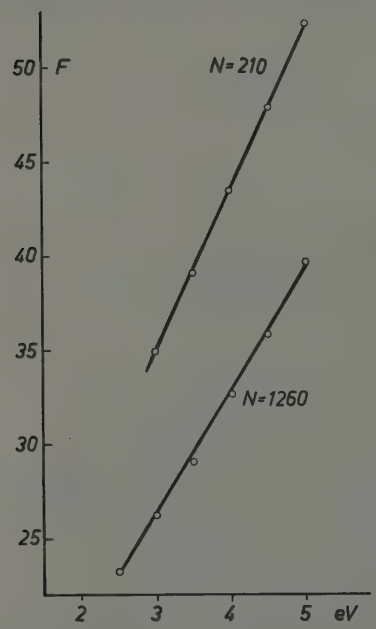


Fig. 3. Verlauf der Flächen unter den Gegenspannungskurven bei rein elastischen Energieverlusten in Helium

Helium: $q_d = 1{,}1\,q$ zwischen 0,5 und 6 eV,

Argon: $q_d = 0{,}85\,q$ zwischen 1,5 und 6 eV.

Die Zuverlässigkeit der Stoßzahlberechnung kann experimentell bestätigt werden:

Die Fläche unter einer auf eins normierten Gegenspannungskurve ist der mittleren Energie der Elektronen im wesentlichen proportional. Wenn sich diese Flächen bei derselben Anfangsenergie der Elektronen, aber verschiedenen Stoßzahlen, in reinem Helium unterscheiden, so kann das nur durch den elastischen Energieverlust erklärt werden. Wird die mittlere Anfangsenergie der Elektronen mit E_0 und die Endenergie nach N elastischen Stößen mit E_N bezeichnet, so gilt:

$$\frac{E_N}{E_0} = (1 - \varepsilon)^N. \tag{4}$$

Dabei ist ε das doppelte Massenverhältnis von Elektron zu Heliumatom: $\varepsilon = 2{,}272 \cdot 10^{-4}$.

Für berechnete Stoßzahlen $N = 1260$ und $N = 210$ ergibt sich das Verhältnis der Endenergien zu:

$$\frac{E_{1260}}{E_{210}} = 0{,}75_2 \quad \text{experimentell (nach Fig. 3):} \quad \frac{F_{1260}}{F_{210}} = 0{,}74_5.$$

Im allgemeinen kann der Fehler der Stoßzahlberechnung leicht 20% erreichen; denn die Unsicherheit der Druckmessung und des Wirkungsquerschnitts gehen doppelt ein, außerdem enthält der Geometriefaktor eine weitere Unsicherheit. Für Helium jedenfalls dürften die berechneten Stoßzahlen sehr zuverlässig sein.

3. Zur Durchführung der Messungen

Es wurden zur Auswertung nur Messungen herangezogen, die mit spektralreinem Helium oder Argon als Hilfsgas gewonnen waren. Die Edelgase wurden in Glasflaschen bezogen und an die Hochvakuumapparatur angeblasen. Der Stickstoff wurde nach einer Methode von Justi [*22*] aus Natriumazid dargestellt. Der Stickstoff mußte bis zur Meßapparatur einen Filter aus Glaswolle und drei mit flüssigem Sauerstoff beschickte Kühlfallen durchströmen, so daß keine Gefahr bestand, daß irgendwelche Verunreinigungen dampfförmiger Art die Meßergebnisse beeinflussen konnten.

Vor und nach jeder Meßreihe mit einer Gasfüllung wurde die Elektronenenergie neu geeicht. Hierzu diente die erste Anregungsspannung von Helium bzw. Argon [*14*]. Diese Eichung muß für kleine Elektronenenergien noch etwas korrigiert werden. Die Energieverteilung der Elektronen besitzt eine Halbwertsbreite von etwa 1 eV. Bei Energien kleiner als etwa 2,5 eV erreichen nicht mehr alle Elektronen den Auffänger. Da diejenigen verschwindend kleiner Energie fehlen, ist die mittlere Energie etwas höher als der Eichung entspricht. Es handelt sichum eine Verschiebung der Energiewerte um 0,1 eV bei 2,6 bis 0,3 eV bei 1,6 eV.

Mit der beschriebenen Anordnung wurde eine sehr große Anzahl von Gegenspannungskurven aufgenommen. Diese stellen den Auffängerstrom in Abhängigkeit von der Gegenspannung bei jeweils konstanter Beschleunigungsspannung dar. Da nach der Diffusion alle Geschwindigkeitsrichtungen der Elektronen annähernd gleich wahrscheinlich sind, zeigen die Gegenspannungskurven für Elektronen einheitlicher Energie einen Verlauf wie die He-Kurve in Fig. 4. Die Form der Kurve hängt bei genügend großer Stoßzahl nur noch von der Energie der Elektronen ab. Eventuelle Störungen durch Stöße im Bremsraum wurden durch geeignete Wahl der Stoßzahl so niedrig wie möglich gehalten. Maßgebend für die Wahl der Stoßzahl waren drei Bedingungen: Die mittlere freie Weglänge soll nicht kleiner als die Breite des Bremsraumes sein. Die Gesamtstoßzahl muß größer als 50 sein, damit die Diffusionstheorie zur Berechnung der Stoßzahl gilt [*20*], [*21*]. Der elastische Energieverlust muß vernachlässigbar klein sein. Dementsprechend wurde die Stoßzahl für die zweite Anordnung mit dem Geometriefaktor $k = 3{,}3$ auf $N \approx 200$ festgelegt.

Die Fläche unter der Gegenspannungskurve ist ein Maß für die mittlere Energie der Elektronen, wenn sie immer auf dieselbe Ordinate an der Stelle $V_g = 0$ normiert ist, d.h. wenn sie auf dieselbe Anzahl der vom Auffänger absorbierten Elektronen bezogen ist (s. auch [*3*]).

Wenn die Elektronen zwei verschiedenen Geschwindigkeitsgruppen angehören, dann ergibt sich die Gegenspannungskurve als einfache Überlagerung der Gegenspannungskurven der beiden Elektronengruppen

(s. Fig. 4, HeN_2-Kurve). Helium besitzt einen von der Energie fast unabhängigen Wirkungs- bzw. Diffusionsquerschnitt und daher kommen die beiden Elektronengruppen auch im richtigen Größenverhältnis zueinander am Auffänger an; denn trotz der verschiedenen Energien besitzen alle Elektronen dieselbe mittlere Stoßzahl und damit dieselbe Wahrscheinlichkeit, den Auffänger zu erreichen.

Wenn der Wirkungsquerschnitt dagegen einen Gang mit der Energie aufweist, wie bei Argon (vgl. Fig. 2), so stimmt das nicht mehr. Hier haben nämlich Elektronen geringerer Energie eine kleinere mittlere Stoßzahl und damit eine höhere Wahrscheinlichkeit, den Auffänger zu erreichen, als die Elektronen höherer Energie. Je nachdem, ob die Verschiedenen Elektronengruppen bereits beim Eintritt in den Diffusionsraum oder erst später entstehen, wird das Mengenverhältnis der Elektronen der verschiedenen Energiegruppen mehr oder weniger verfälscht.

In jedem Fall interessiert der Prozentsatz Γ der Elektronen, die nur elastisch gestreut wurden, obwohl eine Wahrscheinlichkeit α [%] für den unelastischen Verlauf eines Stoßes mit Stickstoff bestand. Die Anzahl der Stöße, die auf Stickstoff entfallen, wird mit n bezeichnet.

$$\Gamma = 100 \exp\left(-\frac{\alpha n}{100}\right). \tag{5}$$

Für Argon erhält man Γ auf folgende Weise. Die Anzahl der gemessenen schnellen Elektronen (die keinen unelastischen Stoß erlitten haben), wird nicht auf den gesamten Auffängerstrom bezogen, sondern auf den aus dem Schlitz S (Fig. 1) austretenden Strom. Dieser ist dem Strom auf die mittlere Elektrode R proportional. Aus den so normierten Gegenspannungskurven wird in diesem Fall der wahre Γ-Wert gewonnen.

Es ist angebracht, einige Effekte zu betrachten, die geeignet wären, die Genauigkeit der Messungen herabzusetzen.

Die Isolation des Elektronenstoßrohres war so gut, daß bei kalter Kathode keine Querströme gemessen werden konnten. Das bedeutet für den Auffänger einen Isolationswiderstand gegenüber den anderen Elektroden von mehr als $5 \cdot 10^{12}\,\Omega$. Unter diesen Umständen konnte das Galvanometer nur Elektronenströme anzeigen.

Raumladungen wurden dadurch vermieden, daß sämtliche Messungen bei möglichst kleinen Auffängerströmen durchgeführt wurden. Die Elektronenströme überschritten 10^{-8} Amp nie. Das entspricht einer maximalen Elektronendichte von $10^3\,cm^{-3}$ an der Stelle des Schlitzes.

Oberflächenladungen konnten nicht auftreten, da der gesamte Stoßraum von leitenden, sorgfältig ausgeheizten und reduzierten Elektroden begrenzt war, die alle auf definiertem Potential gehalten wurden und da die Messungen ausnahmslos reproduzierbar waren.

Es bleibt noch zu erörtern, welchen Einfluß etwaige Reflexionen der Elektronen an der Auffängeroberfläche haben können. Nach Messungen von FARNSWORTH [*23*] beträgt der Reflexionskoeffizient für 2 eV-Elektronen an ausgeheizten Kupferoberflächen etwa 30%. Dieser Wert dürfte für die hier verwendete und reduzierte Kupferoberfläche zu groß sein; denn weder hier noch bei anderen Autoren [*1*], [*3*], [*13*], [*14*], ergab sich eine meßbare Verzerrung der im Vakuum aufgenommenen Gegenspannungskurven. Sollte eine N_2-Beladung der Anode eine merkbare Reflexion hervorrufen, so würden die gemessenen Ausbeuten etwas zu groß sein, wenn der Reflexionskoeffizient mit der Elektronenenergie zunimmt. Keinesfalls jedoch würden sich die Ergebnisse dadurch erklären lassen.

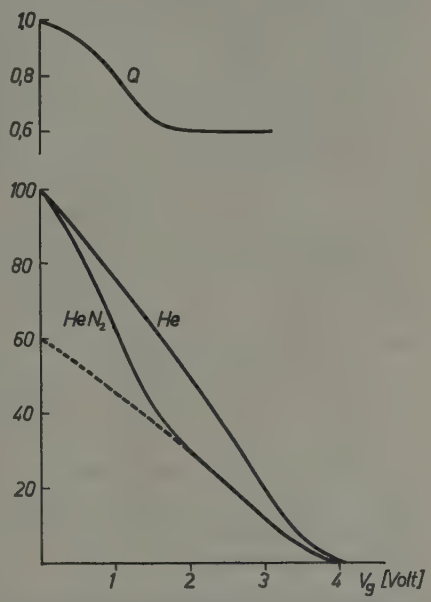


Fig. 4. Zwei Gegenspannungskurven für reines Helium (He) und für ein Helium-Stickstoffgemisch (HeN_2) mit 1,8% N_2. Beide Kurven sind bei einer Gesamtstoßzahl $N = 210$ und einer Anfangsenergie der Elektronen von 3,9 eV aufgenommen. Die Kurve Q gibt den Quotienten der Ordinatenwerte beider Kurven an

4. Auswertung der Gegenspannungskurven

Fig. 4 zeigt zwei typische Gegenspannungskurven für eine Elektronenenergie von 3,9 eV. Beide Kurven wurden bei einer Gesamtstoßzahl $N = 210$ aufgenommen. Die eine Kurve gilt für reines Helium (He), die andere für Helium mit 1,8% Stickstoff (HeN_2). Würde zwischen den Elektronen und den Stickstoffmolekülen keine unelastische Wechselwirkung stattfinden, so müßten beide Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

Der auf Stickstoff entfallende Anteil der Stöße beträgt weniger als 5%. Daher können sich die Diffusionsverhältnisse auch bei extremer Streuanisotropie des Stickstoffs nicht geändert haben. Der große Unterschied der beiden Kurven kann also nur auf eine sehr starke unelastische Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Stickstoffmolekülen zurückgeführt werden.

Die Kurve Q in Fig. 4 stellt den Quotienten der beiden Gegenspannungskurven dar. Charakteristisch ist der an der Stelle $V_g \approx 1{,}8$ V auftretende Knick und der anschließend horizontale Verlauf. Letzterer bedeutet, daß die Gegenspannungskurven für $V_g > 1{,}8$ V sich nur um einen

konstanten Faktor unterscheiden. Es muß daher dieser Teil der Gegenspannungskurve mit Stickstoff, genau so wie der für reines Helium, allein von Elektronen herrühren, deren Energie in beiden Fällen gleich ist: nämlich 3,9 eV. (Gegenspannungskurven für verschiedene Elektronenenergien gehen nämlich im Gegensatz dazu durch eine Änderung des Abszissenmaßstabes ineinander über.) Das Plateau der Q-Kurve beweist also, daß innerhalb der Meßgenauigkeit den Auffänger keine Elektronen der Energie zwischen 2 und 3,9 eV erreichen. Andernfalls müßte die Q-Kurve auch für $V_g > 2$ V monoton abfallen. Die Gegenspannungskurve für Helium + Stickstoff kann daher eindeutig in zwei Bestandteile zerlegt werden, wie durch die gestrichelte Linie in Fig. 4 angedeutet ist. Um festzustellen, welche mittlere Energie die Elektronengruppe hat, die eine unelastische Wechselwirkung erlitten hat, normiert man diesen Teil der Gegenspannungskurve für sich und vergleicht ihn mit Gegenspannungskurven in reinem Helium. Es ergibt sich eine mittlere Energie von 1,5 eV (durch Flächenvergleich). Die Energieverteilung scheint etwas breiter zu sein als bei 1,5 eV Elektronen in reinem Helium. Da aber die normale Halbwertsbreite der Energieverteilung fast 1 eV beträgt, ist die letztere Aussage nicht sehr sicher. Es steht fest, daß 60% der Elektronen ihre Anfangsenergie behalten haben, während die übrigen 40% nur noch eine mittlere Restenergie von 1,5 eV besitzen. Der Energieunterschied beträgt etwa 9 Schwingungsquanten von 0,29 eV.

Die Anzahl der Zusammenstöße, die auf Stickstoff entfallen, beträgt $n = 7$ für 3,9 eV-Elektronen. Würde die Energie in einzelnen Schwingungsquanten abgegeben werden, so müßten die Elektronen geringer Energie einmal auf ihrem Weg 2,2 eV erreichen. Bei dieser Energie hat jedoch der Wirkungsquerschnitt des Stickstoffs ein Maximum. Für Elektronen, die von Anfang an diese Energie besitzen, wäre $n = 14$. Bei einem stufenweisen Energieverlust hätte man demnach mit einer mittleren Stoßzahl von etwa $n = 10$ zu rechnen. Bei einer Erklärung des Effekts durch die Abgabe einzelner Schwingungsquanten müßte man sich jedoch in Widersprüche verwickeln; denn 40% der Elektronen müßten fast nur unelastisch gestoßen haben, während der Rest unter denselben Bedingungen keinen merkbaren Energieverlust erfahren hätte.

Damit scheidet dieser Erklärungsversuch aus. Es muß also angenommen werden, daß der große Energieverlust im wesentlichen bei einem einzigen Stoß auftritt. Das gilt für den ganzen Energiebereich bis etwa 5,0 eV.

Aus der Tatsache, daß 60% der Elektronen in Fig. 4 keinen Energieverlust erlitten haben, wird mit $\Gamma = 60$ nach Formel (5) die mittlere Wahrscheinlichkeit für unelastische Stöße von 3,9 eV-Elektronen berechnet. Dabei wird die der Anfangsenergie der Elektronen entsprechende Stickstoffstoßzahl zugrunde gelegt.

Es wurde eine sehr große Anzahl von Gegenspannungskurven in Helium und Argon als Hilfsgas ausgewertet. Sämtliche Kurven zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit denselben charakteristischen Verlauf.

Der Schwankungsbereich der Ausbeuten α überschritt $\pm 15\%$ vom Mittelwert nie. Wegen der Halbwertsbreite der Elektronenenergie können die Gegenspannungskurven nur für Beschleunigungsspannungen größer als 2,4 V auf diese Weise ausgewertet werden. Die Mittelwerte der Ausbeuten mit Helium als Hilfsgas sind in Fig. 8 (○) eingezeichnet. Die Mittelwerte mit Argon sind als △ und ◇ entsprechend zwei voneinander unabhängiger Korrekturverfahren für Γ gekennzeichnet.

Außerdem zeigen die Gegenspannungskurven eine weitere auffallende Eigenschaft. In Fig. 5 sind eine Reihe von Q-Kurven für ein Gasgemisch bei verschiedenen Anfangsenergien der Elektronen dargestellt. Die Stelle des Knicks und auch die mittlere Energie der unelastisch gestreuten Elektronen ist unabhängig von der Stickstoffstoßzahl und von der Anfangsenergie der Elektronen. Die Unabhängigkeit von der Stoßzahl stellt eine weitere Stütze der bereits gewonnenen Erkenntnis dar, daß die Elektronen die verlorene Energie im wesentlichen bei einem Stoß abgegeben haben.

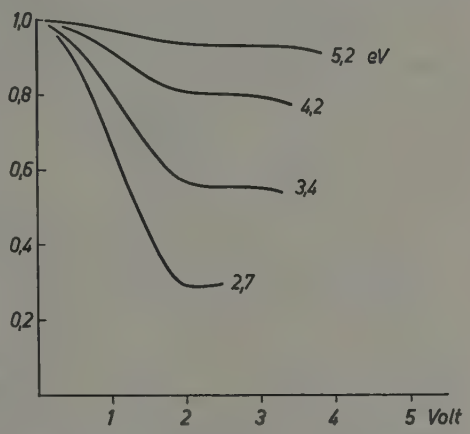


Fig. 5. Q-Kurven für Helium mit 1,04% Stickstoff bei verschiedenen Anfangsenergien der Elektronen. Die Gesamtstoßzahl beträgt $N=200$

5. Auswertung der mittleren Energien

Die Flächen unter sämtlichen Gegenspannungskurven mit Helium als Hilfsgas wurden ausplanimetriert. Da diese Flächen ein Maß für die mittlere Energie darstellen, bieten sie eine weitere Möglichkeit zur Auswertung der Meßkurven, die von der vorangehenden Methode weitgehend unabhängig ist.

In Fig. 6 ist der Flächenverlauf der Gegenspannungskurven in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für reines Helium und für drei Gemische mit Stickstoff dargestellt. Für reines Helium ergibt sich sehr genau eine Gerade. Die anderen Kurven liegen entsprechend dem Stickstoffgehalt tiefer.

Für Argon ergab sich qualitativ dasselbe Bild. Jedoch wird eine Auswertung zu unsicher, weil die Ausbeuten zu hoch erscheinen müssen.

Außerdem nimmt die Gesamtstoßzahl der einzelnen Kurven mit der Elektronenenergie stark zu. Damit ist die Voraussetzung, daß die Kurven

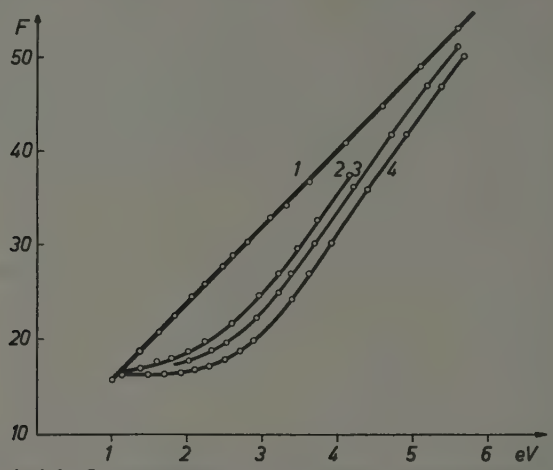


Fig. 6. Flächenverlauf der Gegenspannungskurven in Helium und He-N_2-Gemischen. *1*: Helium $p=0{,}38$ Torr; *2*: $p=0{,}40$ Torr + 0,8% N_2; *3*: $p=0{,}40$ Torr + 1,04% N_2; *4*: $p=0{,}37$ Torr + 1,8% N_2

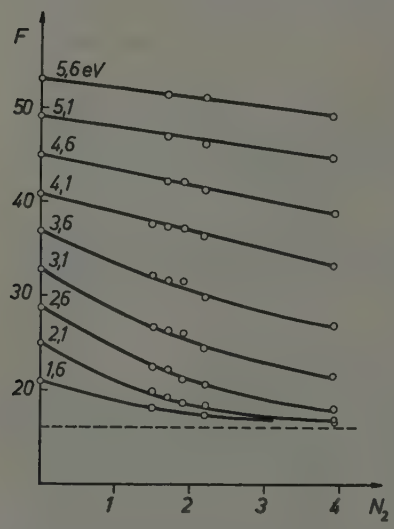


Fig. 7. Flächenverlauf in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Parameter ist die Elektronenenergie. Die Einheit der Abszisse ist $N \cdot c$. Um die Stickstoffstoßzahl zu bekommen, ist noch mit dem Wirkungsquerschnittverhältnis zu multiplizieren [Gl. (3)]

unter denselben Bedingungen aufgenommen sind (z. B. Störungen im Bremsraum), nicht mehr erfüllt. Für Helium ist jedoch die Gesamtstoßzahl immer konstant.

Fig. 7 zeigt Querschnitte durch Fig. 6. Abszisse ist der Stickstoffgehalt, Parameter die Elektronenenergie. In Fig. 7 sind noch weitere Meßpunkte eingezeichnet, die in der vorangehenden Figur der Deutlichkeit halber weggelassen sind. Man ersieht aus der Darstellung, daß die Kurven jedenfalls unter 3,6 eV den Verlauf von *e*-Funktionen zeigen, wenn der Ordinatennullpunkt an die Stelle $F=16$ gelegt wird. Dieser F-Wert entspricht wieder dem als Restenergie der Elektronen schon früher gefundenen Wert 1,5 eV. Die *e*-Funktionen bringen zum Ausdruck, daß im wesentlichen immer die Differenzenergie zwischen Anfangs- (F_a) und Endenergie (F_0) der Elektronen bei einem Stoß verloren geht. Die mittlere Endenergie der Elektronen entspricht der aufgezeichneten

Ordinate F; die Anfangsenergie wird vom reinen Helium genommen. Die Mittelwerte der aus

$$(F - F_0) = (F_a - F_0) \exp(-\alpha n) \tag{6}$$

errechneten Ausbeuten sind ebenfalls in Fig. 8 eingetragen. Die Abweichungen vom Mittelwert sind angegeben. Sie betragen oberhalb 4 eV nicht mehr als die Ausdehnung der eingezeichneten Meßpunkte. Die Übereinstimmung mit den nach Abschnitt 4 gefundenen Ausbeuten ist sehr gut.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ausbeuten zeigen einen Extremwert nahe dem Maximum des Wirkungsquerschnitts des Stickstoffs. Nach höheren Energien hin fallen

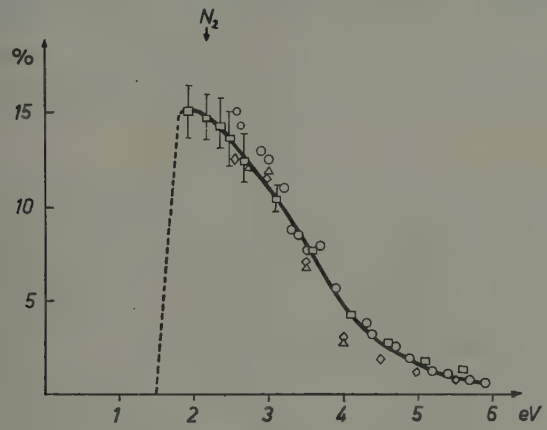


Fig. 8. Ausbeuten in Prozent des Gesamtquerschnitts. ○ Aus den Q-Kurven; □ Flächenauswertung; △◇ mit Argon

sie schnell ab und erreichen bei etwa 5 eV 1% des Gesamtquerschnitts. Die relative Streuung der Meßergebnisse ist überall gleich groß. Daher dürfte der Unterschied zwischen den aus den Q-Kurven gewonnenen Ergebnissen (Fig. 8 ○) und den aus den mittleren Energien gewonnenen α-Werten (□) im Energiebereich 5 bis 6 eV reell sein. Man hat hier auf eine vergleichbare Wahrscheinlichkeit für die Anregung von einzelnen Schwingungsquanten zu schließen; denn der gesamte Energieverlust ist höher als auf Grund der Q-Kurven zu erwarten wäre. Die Diskrepanz der aus Argon- und Heliumgemischen gewonnenen Ergebnisse zwischen 3,5 und 5 eV kann auf einer gewissen Unsicherheit der verwendeten Diffusionsquerschnitte beruhen. Auch die Korrektur der Ausbeuten in Argon-Gemischen könnte hierfür teilweise verantwortlich gemacht werden. Außerdem bleibt die Spannungseichung auf $\pm 0{,}15$ V unsicher.

Innerhalb der zu erwartenden Fehler ist also die Übereinstimmung der Ausbeuten gut. Die Genauigkeit dieser Ergebnisse wird mit $\pm 50\%$

sicher nicht überschätzt sein, selbst wenn man alle Fehlermöglichkeiten, auch die systematischen (Geometriefaktor, Wirkungsquerschnitte, Reflexionen) berücksichtigt. Dabei ist auch eingeschlossen, daß die Ausbeuten nicht auf den Gesamtquerschnitt, sondern auf den Diffusionsquerschnitt bezogen wurden.

Die Energieverluste der Elektronen bestehen, wie aus den Q-Kurven hervorgeht, aus mehreren Schwingungsquanten bei einem Stoß. Eine Erfassung der Struktur der Energieverluste nach den einzelnen Quanten entzieht sich der Messung, da die ursprüngliche Energieverteilung der Elektronen eine zu große Halbwertsbreite besitzt.

Ein bemerkenswertes Ergebnis ist noch, daß die Energieverteilung der Elektronen, die unelastisch gestoßen haben, im wesentlichen unabhängig von der Stoßzahl und von der Anfangsenergie der Elektronen ist. Die mittlere Energie dieser Elektronen wurde durch Flächenvergleich mit Gegenspannungskurven in reinem Edelgas zu 1,5 eV bestimmt.

7. Diskussion der Ergebnisse

In der Nähe von 2 eV Elektronenenergie wurde ein sehr großer Querschnitt für unelastische Elektronenstöße gemessen. Es werden dabei mehrere Schwingungsquanten bei einem Stoß abgegeben. Wendet man die Francksche Beschreibung des Stoßprozesses (Abschn. 1) auf die hier vorhandene unelastische Wechselwirkung an, so muß man eine Aufenthaltsdauer des Elektrons in Molekülnähe annehmen, die größer ist als die Zeit, die das Elektron auf Grund seiner Geschwindigkeit bräuchte, um am Molekül vorbeizufliegen. Die Dauer einer Molekülschwingung beträgt für Stickstoff etwa 10^{-14} sec, während die Zeit, die das Elektron klassisch zum Durchqueren des Moleküls benötigen würde, nur 10^{-16} sec wäre. Die Aufenthaltsdauer des Elektrons müßte also mehr als 10mal größer sein, als der Bornschen Näherung für einen Stoßprozeß entspricht; denn, um mehrere Schwingungsquanten auf einmal zu übertragen, muß das Elektron einen wesentlichen Bruchteil der Zeit einer Molekülschwingung in Molekülnähe verweilen. Selbst diese Erscheinung deutet schon auf eine etwas verlängerte Aufenthaltszeit des Elektrons im Molekülbereich hin. Man muß also wohl von einem kurzlebigen N_2^--Ion sprechen.

Der Bereich, in dem die großen unelastischen Verluste auftreten, fällt zusammen mit dem Bereich, in dem der gesamte Wirkungsquerschnitt des Stickstoffmoleküls ein resonanzähnliches Maximum hat. Den Verlauf des elastischen Wirkungsquerschnittes hat FISK unter der Annahme einer reinen Potentialstreuung mit plausiblen Werten für das self-consistent-field rechnerisch darstellen können. Die Resonanzbreite ist nun zwar zu groß, um die für die unelastischen Stöße notwendige lange Aufenthaltsdauer des stoßenden Elektrons im Molekül zu erklären; ein

Zusammenhang zwischen den beiden Phänomen ist aber mindestens wahrscheinlich.

Klassisch könnte man sich diese etwas verlängerte Aufenthaltsdauer etwa durch eine Anzahl von fast periodischen Umläufen erreicht denken.

Quantenmechanisch ist allerdings kein Zustand für ein Stickstoffmolekül plus Elektron um 2 eV bekannt. Das Stickstoffmolekül ist ja bekanntlich besonders stabil. Der erste freie Elektronenzustand sollte erst etwa bei 7,5 eV liegen [*24*].

Die auffallende Erscheinung, daß das Elektron nach dem unelastischen Stoß fast immer etwa 1,5 eV Energie übrigbehält, würde man wohl am einfachsten mit der Änderung der Elektronenkonfiguration während der einsetzenden Molekülschwingung erklären. Bei einem bestimmten Kernabstand würde das N_2^--Ion nicht mehr existenzfähig sein.

Es ist mir ein Anliegen, Herrn Professor Dr. Maier-Leibnitz für die Anregung zu dieser Arbeit und deren freundliche Förderung zu danken.

Herrn Dr. Brüchner danke ich für wertvolle Diskussionen.

Literatur

[*1*] Maier-Leibnitz, H., u. H. Sponer: Z. Physik **89**, 431 (1934). — [*2*] Franck, J., u. P. Jordan: Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 255. 1926. — [*3*] Harries, W.: Z. Physik **42**, 26 (1927). — [*4*] Crompton, R. W., and D. J. Sutton: Proc. Roy. Soc. Lond. **215**, 467 (1952). — [*5*] Townsend, J. S. E.: Electrons in Gases. London 1947. — [*6*] Healey, R. H., and J. W. Read: The Behaviour of Slow Electrons in Gases. 1941. — [*7*] Colli, L., and U. Facchini: Rev. Sci. Instrum. **23**, 39 (1952). — [*8*] Fisk, J. B.: Phys. Rev. **49**, 167 (1936). — [*9*] Fisk, J. B.: Phys. Rev. **51**, 25 (1937). — [*10*] Morse, Ph. M.: Phys. Rev. **90**, 50 (1953). — [*11*] Carson, T. R.: Proc. Phys. Soc. Lond. **67**, 909 (1954). — [*12*] Gerjouy, E., and S. Stein: Phys. Rev. **97**, 1671 (1955). — [*13*] Ramien, H.: Z. Physik **70**, 353 (1931). — [*14*] Maier-Leibnitz, H.: Z. Physik **95**, 499 (1935). — [*15*] Harries, W., u. G. Hertz: Z. Physik **46**, 177 (1927). — [*16*] Kollath, R.: Ann. d. Phys. **15**, 485 (1932). — [*17*] Didlaukis, M.: Z. Physik **77**, 352 (1932). — [*18*] Ramsauer, C., u. R. Kollath: Ann. d. Phys. **9**, 756 (1931). — [*19*] Ramsauer, C., u. R. Kollath: Ann. d. Phys. **10**, 151 (1931). — [*20*] Bartels, H.: Z. Physik **55**, 507 (1929). — [*21*] Bartels, H., u. C. H. Nordstrom: Z. Physik **68**, 42 (1931). — [*22*] Klemenc, A.: Behandlung und Reindarstellung von Gasen. 1938. — [*23*] Farnsworth, H. E.: Phys. Rev. **25**, 41 (1925). — [*24*] Scherr, Ch.: J. Chem. Phys. **23**, 569 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 192—208 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Freien Universität Berlin

Zur Deutung fünfdimensionaler Feldgleichungen *

Von

JOACHIM PETZOLD

(Eingegangen am 30. November 1956)

Es wird untersucht, wie man Feldgleichungen in einem fünfdimensionalen Vektorraum $\mathfrak{R}_5$ physikalisch deuten kann. Dabei muß man diesem Vektorraum in geeigneter Weise die vierdimensionale Welt der Ereignisse $\mathfrak{B}_4$ zuordnen. Fordert man, daß bei Transformationen der Raum-Zeit-Koordinaten sich alle Bilder aus $\mathfrak{R}$ in $\mathfrak{B}_4$ wie Tensoren bzw. Affinitäten transformieren, so sind die Abbildungskoeffizienten bis auf fünf willkürliche Parameter λ_k bestimmt. Je nach deren Wahl hat man die Gleichungen in $\mathfrak{B}_4$ anders zu interpretieren. Fordert man, daß die Bilder aus $\mathfrak{R}_5$ nur von den Raum-Zeit-Koordinaten abhängen, dann ist damit der Fall der projektiven Relativitätstheorie gegeben. Als Beispiel wurde versucht, den Feldgleichungen von EINSTEINs einheitlicher Feldtheorie eine fünfdimensionale Deutung zu geben. Übernimmt man Interpretationen von Größen, die auch in der projektiven Theorie auftreten, läßt sich diese Theorie nicht sinnvoll erweitern. Dagegen ist die Interpretation als etwas verallgemeinerte Procasche Vektormesonen-Feldgleichungen möglich.

Einleitung

Bei der Entwicklung einheitlicher Feldtheorien, in denen elektromagnetische Felder und Gravitationsfelder durch die gleiche Beschreibungsweise erfaßt werden sollen, zeichneten sich zwei Wege ab: einmal versuchte man durch eine verallgemeinerte Metrik, zum anderen durch eine Erhöhung der Dimensionszahl der Darstellungsräume dieses Ziel zu erreichen.

Den ersten Weg verfolgten A. EINSTEIN[1] und E. SCHRÖDINGER[2], die den antisymmetrischen Teil des metrischen Tensors mit dem elektromagnetischen Feld verknüpfen. Doch erhalten sie nur die homogenen Maxwell-Gleichungen.

In der projektiven Relativitätstheorie[3] haben wir eine fünfdimensionale Beschreibungsweise der physikalischen Welt. Die Metrik wird symmetrisch angenommen und die Komponenten g_{0A} $(A = 1, 2, 3, 4)$ hängen eng mit dem elektromagnetischen Vektorpotential zusammen. Doch ist diese Interpretation nicht notwendig gegeben; sie hängt wesentlich davon ab, wie man dem fünfdimensionalen Darstellungsraum $\mathfrak{R}_5$

---

* Auszug aus der Dissertation des Verfassers, Freie Universität, Berlin.

[1] EINSTEIN, A.: The Meaning of Relativity, Appendix II. Princeton 1950.

[2] SCHRÖDINGER, E.: Proc. Roy. Irish Acad. A **51**, 163 (1947); A **51**, 205 (1948); A **52**, 1 (1948).

[3] LUDWIG, G.: Fortschritte der projektiven Relativitätstheorie. Braunschweig 1951. Dort weitere Literaturhinweise.

der Feldgleichungen den vierdimensionalen Raum $\mathfrak{B}_4$ der beobachtbaren physikalischen Ereignisse zugeordnet. Auf Grund einer anderen Zuordnung deutet z.B. B. HOFFMANN[4] die g_{0A} als Vektormesonenfeld.

Da sich in unserer beobachtbaren Welt die physikalischen Erscheinungen gut durch geometrische Quantitäten* (Tensoren, Affinitäten) beschreiben lassen, so müssen wir dem Raum $\mathfrak{R}_5$ so die physikalische Welt $\mathfrak{B}_4$ zuordnen, daß sich bei Transformationen der Raum-Zeit-Koordinaten alle in $\mathfrak{B}_4$ auftretenden Größen wie geometrische Quantitäten verhalten. $\mathfrak{R}_5$ sei ein fünfdimensionaler Vektorraum, dessen Koordinaten X^μ** in $\mathfrak{B}_4$ nicht unmittelbar eine physikalische Bedeutung zu haben brauchen. Bezeichnen wir mit x^A die Raum-Zeit-Koordinaten und führen eine überzählige Koordinate x^0 ein, so sollen diese eindeutig umkehrbare analytische Funktionen der X^μ sein. Wir betrachten allgemein lineare Abbildungen von $\mathfrak{R}_5$ auf einen Raum $\mathfrak{B}_5$ indem wir einem Tensor $t^{\mu\nu\ldots}_{\varrho\sigma\ldots}(X^\mu)$ ein geometrisches Objekt $t^{mn\ldots}_{rs\ldots}(x^k)$ usw. in $\mathfrak{B}_5$ zuordnen. Sie entsprechen dem Übergang zu einem nichtholonomen System in $\mathfrak{R}_5$, d.h. einer Fünfbeindarstellung. Indem wir dann der überzähligen Koordinate eine Bedingung auferlegen (z.B. eine Nebenbedingung zwischen x^0 und x^A einführen) soll damit die physikalische Welt $\mathfrak{B}_4$ aus $\mathfrak{B}_5$ entstehen. Aus der Bedingung, daß in $\mathfrak{B}_4$ nur geometrische Quantitäten auftreten sollen, erhält man Aussagen über die möglichen Abbildungen von $\mathfrak{R}_5$ auf $\mathfrak{B}_5$.

Anschließend wollen wir untersuchen, ob sich die projektive Theorie durch Einführung einer verallgemeinerten Metrik sinnvoll erweitern läßt.

§ 1. Der Vektorraum $\mathfrak{R}_5$

Wir nehmen an, daß wir die Feldgleichungen der Physik in einem fünfdimensionalen Vektorraum $\mathfrak{R}_5$ darstellen können. Die Koordinaten in $\mathfrak{R}_5$ seien X^μ. Vektoren, Tensoren und Affinitäten seien im üblichen Sinne durch ihı Verhalten bei Koordinatentransformationen definiert. Für die kovariante Differentiation eines Vektorfeldes schreiben wir***

$$\alpha^\mu{}_{||\nu} = \alpha^\mu{}_{|\nu} + \Gamma^\mu_{\varrho\nu}\alpha^\varrho; \qquad \alpha_{\mu||\nu} = \alpha_{\mu|\nu} - \Gamma^\varrho_{\mu\nu}\alpha_\varrho. \tag{1.1}$$

* Für die Definitionen der differentialgeometrischen Begriffe sei auf [5] verwiesen.

** Index-Konvention: kleine griechische Buchstaben $\mu, \nu, \ldots$ laufen 0, 1, 2, 3, 4 und beziehen sich auf ein holonomes System (μ), kleine lateinische Buchstaben $i, k, \ldots$ laufen auch 0, 1, 2, 3, 4, beziehen sich aber auf ein nichtholonomes System (k). Große lateinische Buchstaben $A, B, \ldots$ laufen 1, 2, 3, 4 Mit einem festen Index 0 zusammen sollen sie ein spezielles System (k) bezeichnen. In bezug auf die Indizes $A, B, \ldots$ (bei festem Index 0) soll das System (A) im allgemeinen holonom sein.

*** Wir schreiben kurz $\alpha^\mu{}_{|\nu} = \dfrac{\partial \alpha^\mu}{\partial X^\nu}$.

[4] HOFFMANN, B.: Phys. Rev. 72, 458 (1947).

[5] SCHOUTEN, J.A.: Ricci-Calcules, 2. Aufl. Berlin 1954.

Der Riemann-Christoffelsche Krümmungstensor lautet

$$B^{\varrho}{}_{\sigma\nu\mu} = -\Gamma^{\varrho}_{\sigma\nu|\mu} + \Gamma^{\varrho}_{\sigma\mu|\nu} + \Gamma^{\varrho}_{\alpha\nu}\Gamma^{\alpha}_{\sigma\mu} - \Gamma^{\varrho}_{\alpha\mu}\Gamma^{\alpha}_{\sigma\nu}. \tag{1.2}$$

Er tritt bei der Vertauschung zweier kovarianter Ableitungen auf:

$$\alpha^{\nu}{}_{\|\lambda\|\mu} - \alpha^{\nu}{}_{\|\mu\|\lambda} = -B^{\nu}{}_{\varkappa\lambda\mu}\alpha^{\varkappa} - (\Gamma^{\beta}_{\lambda\mu} - \Gamma^{\beta}_{\mu\lambda})\,\alpha^{\nu}{}_{\|\beta}. \tag{1.3}$$

Die Verjüngung des Riemann-Tensors liefert den Einstein-Tensor:

$$R_{\sigma\nu} = B^{\varrho}{}_{\sigma\nu\varrho}.$$

In $\mathfrak{R}_5$ existiere ein kovariantes Tensorfeld $g_{\mu\nu}$ mit $g = \det|g_{\mu\nu}| \neq 0$ und $h = \det|g_{\underline{\mu\nu}}| \neq 0$*. Mit $g^{\mu\nu}$ bezeichnen wir dann das inverse kontravariante Tensorfeld, für das also $g^{\mu\nu}g_{\mu\varrho} = \delta^{\nu}_{\varrho}$ gilt.

Entsprechend der Idee von A. EINSTEIN betrachten wir Feldgleichungen, die sich aus dem Variationsprinzip**

$$\delta \int g^{\mu\nu} R_{\mu\nu} \sqrt{|g|}\, dX^0 \ldots dX^4 = 0 \tag{1.4}$$

herleiten, wobei die $g_{\mu\nu}$ und $\Gamma^{\varrho}_{\sigma\nu}$ unabhängig voneinander zu variieren sind. Bekanntlich erhält man als Feldgleichungen [1, 2]

$$R_{\mu\nu} \equiv \bar{R}_{\mu\nu} + \tfrac{1}{2}(\Gamma_{\nu|\mu} - \Gamma_{\mu|\nu}) = 0, \tag{1.5}$$

$$g_{\mu\nu|\alpha} - g_{\mu\sigma}\bar{\Gamma}^{\sigma}_{\alpha\nu} - g_{\sigma\nu}\bar{\Gamma}^{\sigma}_{\mu\nu} = 0, \tag{1.6}$$

$$(\sqrt{|g|}\, g^{\underset{\vee}{\mu\nu}})_{|\nu} = 0. \tag{1.7}$$

Dabei ist $\bar{R}_{\mu\nu}$ aus neuen Affinitäten $\bar{\Gamma}^{\nu}_{\varrho\sigma}$ aufgebaut wie $R_{\mu\nu}$ aus den alten. Der Zusammenhang zwischen den Affinitäten ist

$$\bar{\Gamma}^{\alpha}_{\mu\nu} = \Gamma^{\alpha}_{\mu\nu} + \tfrac{1}{2}\,\delta^{\alpha}_{\mu}\Gamma_{\nu}; \qquad \Gamma_{\nu} = \tfrac{1}{2}(\Gamma^{\alpha}_{\nu\alpha} - \Gamma^{\prime\alpha}_{\alpha\nu}); \qquad \bar{\Gamma}^{\alpha}_{\mu\alpha} - \bar{\Gamma}^{\alpha}_{\alpha\mu} \equiv 0. \tag{1.8}$$

Die Vektoren Γ_{ν} bleiben in unserem Gleichungssystem unbestimmt. Wir eleminieren in (1.5) die $\bar{\Gamma}^{\sigma}_{\alpha\nu}$ nach (1.6) näherungsweise, indem wir eine Potenzreihenentwicklung nach den $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ vornehmen. Bezeichnen wir $g_{\underline{\mu\nu}} = h_{\mu\nu}$; $h^{\mu\nu}h_{\mu\varrho} = \delta^{\nu}_{\varrho}$ und

$$\alpha^{\mu}{}_{\underline{\|}\nu} = \alpha^{\mu}{}_{|\nu} + \bar{\Gamma}^{\mu}_{\underline{\varrho\nu}}\alpha^{\varrho}; \qquad \alpha^{\mu}{}_{;\nu} = \alpha^{\mu}{}_{|\nu} + \hat{\Gamma}^{\mu}_{\varrho\nu}\alpha^{\varrho} \tag{1.9}$$

mit

$$\hat{\Gamma}^{\mu}_{\varrho\nu} = \left\{{\mu \atop \varrho\nu}\right\}_h = \tfrac{1}{2}\, h^{\mu\sigma}(h_{\varrho\sigma|\nu} + h_{\nu\sigma|\varrho} - h_{\varrho\nu|\sigma}),$$

---

* Wir bezeichnen mit $g_{\underline{\mu\nu}}$ bzw. $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ den symmetrischen bzw. antisymmetrischen Teil von $g_{\mu\nu}$: $g_{\underline{\mu\nu}} = \frac{1}{2}(g_{\mu\nu} + g_{\nu\mu})$, $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \frac{1}{2}(g_{\mu\nu} - g_{\nu\mu})$.

** Der Variationsbereich ist gegebenenfalls geeignet zu wählen, z.B. in der projektiven Theorie[3] als sog. Normalbereich.

so kann man aus (1.6) die Rekursionsformeln

$$\overline{\Gamma}^{\varrho}_{\underset{\vee}{\mu\alpha}} = \tfrac{1}{2} h^{\varrho\nu} (g_{\underset{\vee}{\mu\alpha}\|\nu} + g_{\underset{\vee}{\mu\nu}\|\alpha} - g_{\underset{\vee}{\alpha\nu}\|\mu}) \tag{1.10a}$$

$$\overline{\Gamma}^{\varrho}_{\underline{\nu\alpha}} = \{{}^{\varrho}_{\nu\alpha}\}_h - h^{\varrho\mu} (g_{\underset{\vee}{\sigma\nu}} \overline{\Gamma}^{\sigma}_{\underset{\vee}{\mu\alpha}} + g_{\underset{\vee}{\sigma\alpha}} \overline{\Gamma}^{\sigma}_{\underset{\vee}{\mu\nu}}) \tag{1.10b}$$

herleiten. Heben wir die Indizes mit den $h^{\mu\nu}$. Aus (1.7) folgt in erster Näherung $g_{\underset{\vee}{\mu}}{}^{\nu}{}_{;\nu} = 0$ und daher mit (1.3)

$$g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\varrho}{}_{;\alpha;\varrho} = \hat{B}^{\varkappa}{}_{\sigma\alpha\varrho} g_{\underset{\vee}{\varkappa}}{}^{\varrho} - \hat{B}^{\varrho}{}_{\varkappa\alpha\varrho} g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\varkappa} + g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\varrho}{}_{;\varrho;\alpha} = \hat{B}^{\varkappa}{}_{\sigma\alpha\varrho} g_{\underset{\vee}{\varkappa}}{}^{\varrho} - \hat{R}_{\varkappa\alpha} g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\varkappa}. \tag{1.11}$$

Gehen wir mit (1.10) in (1.2) ein und beachten (1.11), so erhalten wir in erster Näherung

$$\left.\begin{aligned} \overline{R}_{\underline{\sigma\nu}} = \hat{R}_{\sigma\nu} &+ \tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\nu\alpha}} g^{\underset{\vee}{\varrho\alpha}} \hat{R}_{\varrho\sigma} + \tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\sigma\alpha}} g^{\underset{\vee}{\varrho\alpha}} \hat{R}_{\varrho\nu} - g_{\underset{\vee}{\nu}}{}^{\alpha} g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\varrho} \hat{R}_{\alpha\varrho} + \\ &+ \tfrac{1}{4} (g^{\underset{\vee}{\varkappa\mu}} g_{\underset{\vee}{\varkappa\mu}})_{|\sigma;\nu} + \tfrac{1}{4} g_{\underset{\vee}{\varkappa\mu};\nu} g^{\underset{\vee}{\varkappa\mu}}{}_{;\sigma} + \tfrac{1}{2} (g_{\underset{\vee}{\nu\alpha}} g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\alpha})^{;\varrho}{}_{;\varrho} - \\ &- \tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\nu\alpha};\varrho} g^{\underset{\vee}{\varrho\alpha}}{}_{;\sigma} - \tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\sigma\alpha};\varrho} g^{\underset{\vee}{\varrho\alpha}}{}_{;\nu}, \end{aligned}\right\} \tag{1.12a}$$

$$\overline{R}_{\underset{\vee}{\sigma\nu}} = -\tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\sigma\nu}}{}^{;\varrho}{}_{;\varrho} + \tfrac{1}{2} \hat{R}_{\varkappa\nu} g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\varkappa} - \tfrac{1}{2} \hat{R}_{\varkappa\sigma} g_{\underset{\vee}{\nu}}{}^{\varkappa} - \hat{B}^{\varkappa}{}_{\sigma\nu\varrho} g_{\underset{\vee}{\varkappa}}{}^{\varrho}. \tag{1.12b}$$

Sind die Gln. (1.5) erfüllt, d.h. insbesondere $\overline{R}_{\underline{\sigma\nu}} = 0$, so sieht man aus (1.12a), daß $\hat{R}_{\sigma\nu}$ von zweiter Ordnung mit $g_{\underset{\vee}{\varkappa\sigma}}$ verschwindet, so daß wir dann in (1.12) Glieder mit $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \hat{R}_{\sigma\varkappa}$ streichen können und die Feldgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \hat{R}_{\sigma\nu} &+ \tfrac{1}{4} (g^{\underset{\vee}{\varkappa\mu}} g_{\underset{\vee}{\varkappa\mu}})_{|\sigma;\nu} + \tfrac{1}{4} g_{\underset{\vee}{\varkappa\mu};\nu} g^{\underset{\vee}{\varkappa\mu}}{}_{;\sigma} + \tfrac{1}{2} (g_{\underset{\vee}{\nu\alpha}} g_{\underset{\vee}{\sigma}}{}^{\alpha})^{;\varrho}{}_{;\varrho} - \\ &- \tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\nu\alpha};\varrho} g^{\underset{\vee}{\varrho\alpha}}{}_{;\sigma} - \tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\sigma\alpha};\varrho} g^{\underset{\vee}{\varrho\alpha}}{}_{;\nu} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{1.13a}$$

$$-\tfrac{1}{2} g_{\underset{\vee}{\sigma\nu}}{}^{;\varrho}{}_{;\varrho} - \hat{B}^{\lambda}{}_{\sigma\nu\varrho} g_{\underset{\vee}{\lambda}}{}^{\varrho} = \tfrac{1}{2} (\Gamma_{\sigma|\nu} - \Gamma_{\nu|\sigma}) \tag{1.13b}$$

neben (1.7) erhalten.

§ 2. Der Bildraum $\mathfrak{B}_5$

Wir führen an jedem Punkt des Vektorraumes $\mathfrak{R}_5$ einen Satz von fünf linear unabhängigen kovarianten Vektoren g^k_μ, ein Fünfbein ein. Es sollen reguläre Funktionen der Koordinaten X^μ sein. Mit g^μ_k bezeichnen wir das reziproke Fünfbein, für das gilt $g^k_\mu g^\mu_l = \delta^k_l$ und $g^k_\mu g^\nu_k = \delta^\nu_\mu$ ($\det|g^k_\mu| \neq 0$, $\det|g^\mu_k| \neq 0$). Wir können dann Tensoren auf dieses Fünfbein beziehen, indem wir einem Tensor $t^{\nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m}$ die Größe $t^{k_1 \dots k_n}_{l_1 \dots l_m} = g^{k_1}_{\nu_1} \dots g^{k_n}_{\nu_n} g^{\mu_1}_{l_1} \dots g^{\mu_m}_{l_m} t^{\nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m}$ zuordnen. Es gilt umgekehrt $t^{\nu_1 \dots \nu_n}_{\mu_1 \dots \mu_m} = g^{\nu_1}_{k_1} \dots g^{\nu_n}_{k_n} g^{l_1}_{\mu_1} \dots$

$g^{l_m}_{\mu_m} t^{k_1 \ldots k_m}_{l_1 \ldots l_m}$. Schreiben wir

$$a^{\cdots}{}_{|k} = g^{\mu}_{k} \alpha^{\cdots}{}_{|\mu} = g^{\mu}_{k} \frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial X^{\mu}} \quad \text{und} \quad \Gamma^{r}_{ts} = g^{r}_{\varrho} g^{\tau}_{t} g^{\sigma}_{s} \Gamma^{\varrho}_{\tau\sigma} - g^{\tau}_{t} g^{r}_{\tau|\sigma} g^{\sigma}_{s}, \tag{2.1}$$

so lautet die Fünfbeindarstellung der kovarianten Ableitung eines Vektorfeldes $\alpha^{r}{}_{||s} = g^{r}_{\varrho} g^{\sigma}_{s} \alpha^{\varrho}{}_{||\sigma} = \alpha^{r}{}_{|s} + \Gamma^{r}_{st} \alpha^{s}$. Die Γ^{r}_{ts} brauchen selbst dann nicht in den unteren Indizes symmetrisch zu sein, wenn es die $\Gamma^{\varrho}_{\tau\sigma}$ sind. Geht Γ^{r}_{ts} aus einer symmetrischen Affinität $\Gamma^{\varrho}_{\underline{\tau\sigma}}$ hervor, so schreiben wir trotzdem formal $\Gamma^{r}_{\underline{ts}}$. Die Reihenfolge der „gewöhnlichen" Differentiationen ist nicht mehr vertauschbar, es ist vielmehr

$$\alpha^{\cdots}{}_{|r|s} - \alpha^{\cdots}{}_{|s|r} = \alpha^{\cdots}{}_{|k} \omega^{k}_{rs}, \tag{2.2}$$

wobei ω^{k}_{rs} die Anholonomieobjekte

$$\omega^{k}_{\mu\nu} = g^{k}_{\nu|\mu} - g^{k}_{\mu|\nu}; \qquad \omega^{k}_{rs} = g^{\mu}_{r} g^{\nu}_{s} \omega^{k}_{\mu\nu} \tag{2.3}$$

sind.

Die Einführung der Fünfbeindarstellung entspricht dem Übergang zu einem nichtholonomen Koordinatensystem. Wir geben einige Beispiele an. Der Riemann-Tensor (1.2) lautet

$$B^{r}_{snm} = -\Gamma^{r}_{sn|m} + \Gamma^{r}_{sm|n} - \Gamma^{a}_{sn} \Gamma^{r}_{am} + \Gamma^{r}_{an} \Gamma^{a}_{sm} + \Gamma^{r}_{sc} \omega^{c}_{nm}. \tag{2.4}$$

Aus (1.10) wird

$$\overline{\Gamma}^{r}_{\underset{\vee}{ma}} = \tfrac{1}{2} h^{rn} (g_{\underset{\vee}{ma}\|n} + g_{\underset{\vee}{mn}\|a} - g_{\underset{\vee}{an}\|m}), \tag{2.5a}$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Gamma}^{r}_{\underline{na}} = \tfrac{1}{2} h^{rm} (g_{\underline{mn}|a} + g_{\underline{ma}|n} - g_{\underline{na}|m}) - h^{rm} (g_{\underset{\vee}{sn}} \overline{\Gamma}^{s}_{\underset{\vee}{ma}} + g_{\underset{\vee}{sa}} \overline{\Gamma}^{s}_{\underset{\vee}{mn}}) - \\ - \tfrac{1}{2} h^{rm} (\omega^{b}_{mn} g_{\underline{ba}} + \omega^{b}_{ma} g_{\underline{bn}} - \omega^{b}_{na} g_{\underline{bm}}) \end{aligned}\right\} \tag{2.5b}$$

und aus (1.7) mit $\gamma = \det |g_{ab}|$

$$(\sqrt{|\gamma|}\, g^{kr}_{\vee})_{|r} - \sqrt{|\gamma|}\, g^{kr}_{\vee} \omega^{s}_{sr} - \tfrac{1}{2} \sqrt{|\gamma|}\, g^{sr}_{\vee} \omega^{k}_{rs} = 0. \tag{2.6}$$

Wir führen statt der X^{μ} neue Koordinaten x^{k} ein, die reguläre, eindeutig umkehrbare Funktionen der X^{μ} sein sollen: $x^{k} = x^{k}(X^{\mu})$ mit $\det \left| \frac{\partial x^{k}}{\partial X^{\mu}} \right| \neq 0$ und betrachten die Abbildungen $X^{\mu} \to x^{k}$ der Koordinaten und $t^{\nu_1 \ldots \nu_n}_{\mu_1 \ldots \mu_m}(X^{\mu}) \to t^{k_1 \ldots k_n}_{l_1 \ldots l_m}(x^{k})$ der Tensoren. Wir sprechen dann von der Abbildung des Vektorraumes $\mathfrak{R}_5$ auf den Bildraum $\mathfrak{B}_5$.

§ 3. Transformationen in $\mathfrak{B}_5$

Führen wir in $\mathfrak{R}_5$ ein anderes Fünfbein $g^{\circ k}_{\mu}$ ein, so muß sich dieses linear durch das ursprüngliche Fünfbein darstellen lassen:

$$g^{\circ k}_{\mu} = t^{k}_{r} g^{r}_{\mu} \quad \text{und} \quad g^{r}_{\mu} = s^{r}_{k} g^{\circ k}_{\mu} \quad \text{mit} \quad t^{k}_{r} s^{r}_{l} = \delta^{k}_{l}. \tag{3.1}$$

Entsprechendes gilt für die reziproken Fünfbeine. Die neuen Fünfbeindarstellungen der Tensoren und Affinitäten und die neuen Anholonomieobjekte hängen mit den ursprünglichen folgendermaßen zusammen:

$$\alpha^{\supset k} = t^k_r \alpha^r; \qquad \alpha^r = s^r_k \alpha^{\supset k} \quad \text{usw.}, \tag{3.2}$$

$$\Gamma^{\supset k}_{tl} = s^r_t s^s_l t^k_m \Gamma^m_{rs} + t^k_m s^m_{t|l^\supset}, \tag{3.3}$$

$$\omega^{\supset m}_{st} = s^i_s s^r_t t^m_k \omega^k_{ir} + s^k_t s^r_s (t^m_{k|r} - t^m_{r|k}), \tag{3.4}$$

wobei in (3.3) $\alpha^{\cdots}{}_{|k^\supset} = \alpha^{\cdots}{}_{|\nu} g^{\supset\nu}_k = s^r_k \alpha^{\cdots}{}_{|r}$ geschrieben wurde.

Wenn wir im Bildraum $\mathfrak{B}_5$ neue Koordinaten $x^{\supset k}$ einführen, so können wir damit im Vektorraum $\mathfrak{R}_5$ den Übergang zu einem neuen Fünfbein $g^{\supset k}_\mu = \frac{\partial x^{\supset k}}{\partial x^l} g^l_\mu$ verknüpfen. Die zugehörige neue Fünfbeindarstellung der Tensoren in $\mathfrak{R}_5$ können wir wiederum auf $\mathfrak{B}_5$ abbilden, wodurch in $\mathfrak{B}_5$ eine Transformation erzeugt wird. Es gelten die Formeln (3.2) bis (3.4) mit $t^k_r = \frac{\partial x^{\supset k}}{\partial x^r}$ und $s^r_k = \frac{\partial x^r}{\partial x^{\supset k}}$. Die Koordinatentransformationen in $\mathfrak{B}_5$ bilden eine Gruppe $\mathfrak{G}_5$ bei denen sich die $\alpha^{k_1 \ldots k_n}_{l_1 \ldots l_m}$ wie Tensoren im üblichen Sinne transformieren. Dagegen verhalten sich die Anholonomieobjekte bei Transformationen aus $\mathfrak{G}_5$ nicht wie Tensoren und auch (3.3) stellt nicht die bekannte Transformationsformel für Affinitäten dar.

Die vier Koordinaten x^A $(A = 1, 2, 3, 4)$ sollen die Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit beschreiben, während die überzählige Koordinate mit x^0 bezeichnet werde. Koordinatentransformationen, die nur die Raum-Zeit-Koordinaten x^A untereinander transformieren und x^0 invariant lassen, bilden eine Gruppe $\mathfrak{G}_4$, die Untergruppe von $\mathfrak{G}_5$ ist. Betrachten wir die Γ^A_{BC} als Koeffizienten der linearen Übertragung in der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit, so haben wir, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, zu fordern, daß bei Transformationen aus $\mathfrak{G}_4$ sich Γ^A_{BC} wie eine Affinität verhält, während sich die anderen Komponenten von Γ^a_{bc} und die Anholonomieobjekte wie Tensoren verhalten sollen. Das sind Bedingungen an das Fünfbein g^k_μ. Schreiben wir kurz

$$f^k_\mu = \frac{\partial x^k}{\partial X^\mu}; \qquad f^\mu_k = \frac{\partial X^\mu}{\partial x^k}. \tag{3.5}$$

Diese Größen können wir als Komponenten eines speziellen Fünfbeines auffassen. Die aus (3.3) und (3.4) folgenden Bedingungen lauten damit $f^B_\mu g^\mu_N = \delta^B_N$ und $g^\nu_0 f^A_\nu = 0$. Entwickeln wir die Fünfbeine g^μ_k bzw. g^k_μ nach den f^μ_k bzw. f^k_μ, so müssen sie also die Form

$$g^\nu_A = f^\nu_A + \lambda_A f^\nu_0; \quad g^\nu_0 = \lambda_0 f^\nu_0; \quad g^A_\nu = f^A_\nu; \quad g^0_\nu = -\frac{\lambda_A}{\lambda_0} f^A_\nu + \frac{1}{\lambda_0} f^0_\nu \tag{3.6}$$

haben, wobei die λ_k beliebige Funktionen mit $\lambda_0 \neq 0$ (wegen $\det |g^\nu_k| \neq 0$) sein dürfen. λ_A transformiert sich bei $\mathfrak{G}_4$ wie ein Vektor, λ_0 wie ein

Skalar. Mit (3.6) haben wir die möglichen Abbildungen des Vektorraumes $\mathfrak{R}_5$ auf den Bildraum $\mathfrak{B}_5$ festgelegt. Zwei verschiedene Abbildungen können sich, bis auf Transformationen aus $\mathfrak{G}_4$, nur in der Wahl der λ_k unterscheiden.

Betrachten wir einen zweiten Satz zulässiger Fünfbeine

$$\tilde{g}^\nu_A = f^\nu_A + \tilde{\lambda}_A f^\nu_0; \quad \tilde{g}^\nu_0 = \tilde{\lambda}_0 f^\nu_0; \quad \tilde{g}^A_\nu = f^A_\nu; \quad \tilde{g}^0_\nu = -\frac{\tilde{\lambda}_A}{\tilde{\lambda}_0} f^A_\nu + \frac{1}{\tilde{\lambda}_0} f^0_\nu, \tag{3.7}$$

so lassen sie sich nach (3.1) durch die g^ν_k und g^k_ν ausdrücken mit

$$\left.\begin{aligned} &t^B_A = \delta^B_A; \quad t^0_A = \frac{1}{\tilde{\lambda}_0}(\lambda_A - \tilde{\lambda}_A); \quad t^A_0 = 0; \quad t^0_0 = \frac{\lambda_0}{\tilde{\lambda}_0}; \\ &s^B_A = \delta^B_A; \quad s^0_A = \frac{1}{\lambda_0}(\tilde{\lambda}_A - \lambda_A); \quad s^A_0 = 0; \quad s^0_0 = \frac{\tilde{\lambda}_0}{\lambda_0}. \end{aligned}\right\} \tag{3.8}$$

Zwei verschiedene Bilder desselben Vektors aus $\mathfrak{R}_5$ müssen daher nach (3.2) in folgendem Zusammenhang stehen:

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{\alpha}^A = \alpha^A; \quad \tilde{\alpha}^0 = \frac{\lambda_0}{\tilde{\lambda}_0}\alpha^0 + \frac{1}{\tilde{\lambda}_0}(\lambda_A - \tilde{\lambda}_A)\alpha^A; \\ &\tilde{\beta}_A = \beta_A + \frac{1}{\lambda_0}(\tilde{\lambda}_A - \lambda_A)\beta_0; \quad \tilde{\beta}_0 = \frac{\tilde{\lambda}_0}{\lambda_0}\beta_0. \end{aligned}\right\} \tag{3.9}$$

Für die Bilder der Affinitäten gilt nach (3.3) [mit (3.8)]:

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{\Gamma}^K_{TL} = \Gamma^K_{TL} + s^0_T \Gamma^K_{0L} + s^0_L \Gamma^K_{T0} + s^0_L s^0_T \Gamma^K_{00}; \\ &\tilde{\Gamma}^K_{0L} = s^0_0 \Gamma^K_{0L} + s^0_0 s^0_L \Gamma^K_{00}; \quad \tilde{\Gamma}^K_{T0} = s^0_0 \Gamma^K_{T0} + s^0_0 s^0_T \Gamma^K_{00}; \\ &\tilde{\Gamma}^0_{TL} = t^0_0 \Gamma^0_{TL} + t^0_0 s^0_T \Gamma^0_{0L} + t^0_0 s^0_L \Gamma^0_{T0} + t^0_0 s^0_T s^0_L \Gamma^0_{00} + s^0_T s^0_L t^0_M \Gamma^M_{00} + \\ &\qquad + s^0_T t^0_M \Gamma^M_{0L} + s^0_L t^0_M \Gamma^M_{T0} + \left(t^0_M \Gamma^M_{TL} + t^0_0 \frac{\partial}{\partial x^L} s^0_T\right) + t^0_0 \tilde{\lambda}_L \frac{\partial}{\partial x^0} s^0_T; \\ &\tilde{\Gamma}^K_{00} = s^0_0 s^0_0 \Gamma^K_{00}; \quad \tilde{\Gamma}^0_{T0} = \Gamma^0_{T0} + s^0_0 s^0_T t^0_M \Gamma^M_{00} + s^0_0 t^0_M \Gamma^M_{T0} + s^0_T \Gamma^0_{00}; \\ &\tilde{\Gamma}^0_{0L} = \Gamma^0_{0L} + s^0_0 s^0_L t^0_M \Gamma^M_{00} + s^0_0 t^0_M \Gamma^M_{0L} + s^0_L \Gamma^0_{00} + t^0_0 \frac{\partial}{\partial x^L} s^0_0 + t^0_0 \tilde{\lambda}_L \frac{\partial}{\partial x^0} s^0_0; \\ &\tilde{\Gamma}^0_{00} = t^0_0 \Gamma^0_{00} + t^0_M \Gamma^M_{00}. \end{aligned}\right\} \tag{3.10}$$

Den Zusammenhang zwischen den Anholonomieobjekten brauchen wir nicht anzugeben, denn diese sind durch die λ_k bereits vollständig bestimmt. Setzt man (3.6) mit (3.5) in (2.3) ein, so erhält man

$$\omega^K_{TL} = 0; \quad \omega^K_{T0} = 0; \quad \omega^0_{AB} = \frac{1}{\lambda_0}(\lambda_{A|B} - \lambda_{B|A}); \quad \omega^0_{A0} = \frac{1}{\lambda_0}(\lambda_{A|0} - \lambda_{0|A}). \tag{3.11}$$

Wir können also in $\mathfrak{B}_5$ zwei Arten von Transformationen betrachten: Die Koordinatentransformationen $x^k \to x'^k$ und die λ-Transformationen $\lambda_k \to \tilde{\lambda}_k$ mit den Transformationsformeln (3.8) bis (3.10). Verschiedenen Systemen von λ_k entsprechen verschiedene nichtholonome Koordinatensysteme in $\mathfrak{R}_5$ und können daher nicht durch Koordinatentransformationen $\mathfrak{G}_4$ ineinander übergeführt werden. Sie beschreiben daher im

allgemeinen verschiedene physikalische Sachverhalte und müssen daher unterschiedlich interpretiert werden. Dieser Tatbestand liegt z.B. bei der projektiven Theorie in der Formulierung von G. LUDWIG[3] und der von B. HOFFMANN[4] vor (vgl. auch §4).

Durch die nichtholonomen Abbildungen von $\mathfrak{R}_5$ auf $\mathfrak{V}_5$ haben wir einige neue physikalische Beschreibungsmöglichkeiten gewonnen. Wegen (3.6) wird $\alpha^{\cdots}{}_{|K} = \frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^K} + \lambda_K \frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^0}$; $\alpha^{\cdots}{}_{|0} = \lambda_0 \frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^0}$. In der Theorie der Wellenfelder erhält man die Bewegungsgleichung für geladene Felder, die sich in einem elektromagnetischen Vektorpotential φ_K bewegen, indem man $\frac{\partial}{\partial x^K}$ durch $\frac{\partial}{\partial x^K} - i\,e\,\varphi_K$ ersetzt. Betrachten wir in unserer Theorie Felder $\alpha^{\cdots}$ für die $\frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^0} = -\,i\,e\,\chi(x^0)\,\alpha^{\cdots}$ gilt, so wird $\alpha^{\cdots}{}_{|K} = \left(\frac{\partial}{\partial x^K} - i\,e\,\chi\,\lambda_K\right)\alpha^{\cdots}$. Deuten wir $\chi\,\lambda_K$ als elektromagnetisches Vektorpotential, so können wir also die Bewegung geladener Teilchen durch einen einheitlichen Formalismus beschreiben, wie es z.B. in [3] genauer durchgeführt wurde. Für $\left(\frac{\partial}{\partial x^K} - i\,e\,\varphi_K\right)\alpha^{\cdots}$ hat man die Bezeichnung „Eichableitung" eingeführt.

Betrachten wir in $\mathfrak{R}_5$ die Gleichung für skalare Mesonen $(\psi_{|\varrho}\, g^{\varrho\sigma})_{||\sigma} = 0$ mit symmetrischer Metrik und betrachten Lösungen, für die g_{rs} von x^0 unabhängig, $g_{0K} = 0$ und $\frac{\partial \psi}{\partial x^0} = -\,i\,e\,\chi\psi$ ist, so lautet die Gleichung in $\mathfrak{V}_5(\chi\lambda_K = \varphi_K)$:

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{\partial}{\partial x^K} - i\,e\,\varphi_K\right)\left[g^{MK}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^M} - i\,e\,\varphi_M\,\psi\right)\right] + \left\{{R \atop K\,R}\right\}_g g^{MK}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^M} - i\,e\,\varphi_M\,\psi\right) - \\ &\quad - g^{00}\,\lambda_0^2\,\chi^2\,e^2\,\psi + \frac{1}{2}\left(g^{00}\,\frac{\partial g_{00}}{\partial x^R} - \frac{1}{\lambda_0}\,\frac{\partial \lambda_0}{\partial x^R} - \frac{\lambda_R}{\lambda_0}\,\frac{\partial \lambda_0}{\partial x^0}\right) \times \\ &\quad \times g^{MR}\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^M} - i\,e\,\varphi_M\,\psi\right) = 0.\end{aligned}\right\} \quad (3.12)$$

Ist $g^{00} > 0$, so stellt dieses die Bewegungsgleichung geladener skalarer Mesonen der Masse $\mu = \sqrt{|g^{00}\,\lambda_0^2\,\chi^2\,e^2|}$ dar.

Wir können sagen, daß die überzählige Koordinate x^0 hier Ladung und Masse erzeugend wirkt. In der Theorie von B. HOFFMANN[4], der $\lambda_A = 0$ setzt, erzeugt x^0 nur eine Masse. In der projektiven Theorie in der Formulierung von G. LUDWIG[3] wirkt x^0 nur Ladung erzeugend. Das hat seinen Grund darin, daß in [3] die kovariante Ableitung in $\mathfrak{R}_5$ anders definiert ist, z.B. für einen Vektor durch*

$$\alpha^{\varkappa}{}_{|\varrho} + \Gamma^{\varkappa}_{\sigma\varrho}\,\alpha^{\sigma} - g^0_{\varrho}\,f^0_{\nu}\,g^{\nu}_0\left(f^{\mu}_0\,\frac{\partial \alpha^{\varkappa}}{\partial X^{\mu}} + \alpha^{\sigma}\,f^{\mu}_0\,g^{\varkappa}_k\,\frac{\partial}{\partial X^{\mu}}\,g^k_{\sigma}\right).$$

* Diese Formulierung ist eine Verallgemeinerung der in [3] im projektiven Raum V formulierten Ableitung auf den Raum $\mathfrak{R}_5$. Der Größe $Y_{\mu} = \frac{g_{\mu\nu}\,X^{\nu}}{X^{\varrho}\,g_{\varrho\sigma}\,X^{\sigma}}$ in V entspricht g^0_{μ} in $\mathfrak{R}_5$.

Das Zusatzglied hat keinen Einfluß auf die Formulierung der Eichableitung wegen $g^0_\varrho g^\varrho_A = 0$, bewirkt aber, daß in (3.12) z.B. kein Masseglied auftritt.

Es ist bisher noch nicht gelungen, der überzähligen Koordinate x^0 eine unmittelbare physikalische Bedeutung zu geben. Die obigen (mittelbaren) Interpretationen sind an die spezielle Klasse von Feldern gebunden, für die $\frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^0} \sim \chi\, \alpha^{\cdots}$ gilt. (Man vergleiche dazu die konforme Relativitätstheorie[6], wo x^0 die variable Masse eines Teilchens beschreiben soll.) Wenn aber x^0 keine beobachtbare physikalische Größe ist, so darf sie in den Feldgleichungen in $\mathfrak{V}_4$ nicht mehr auftreten. Man kann dazu x^0 eine Nebenbedingung auferlegen, z.B. die Feldgleichungen nur an der Stelle $x^0 = p(x^A)$ betrachten. Man kann aber auch nur solche Klassen von Lösungen als physikalisch zulässig betrachten, bei denen sich die explizite x^0-Abhängigkeit in den Feldgleichungen heraushebt. In den folgenden Paragraphen wollen wir uns auf den letzten Fall beschränken.

§ 4. Der projektive Vektorraum

Eine zulässige Klasse von Lösungen erhalten wir, wenn wir fordern, daß alle geometrischen Objekte in $\mathfrak{V}_5$ von x^0 unabhängig sein sollen. Wir können dann im Vektorraum $\mathfrak{R}_5$ ein (holonomes) Koordinatensystem derart einführen, daß die Fünfbeinkomponenten g^k_μ und die Koeffizienten der linearen Übertragung $\Gamma^\varrho_{\mu\nu}$ homogene Funktionen vom Grade -1 und die Tensoren $\alpha^{\nu_1 \cdots \nu_n}_{\mu_1 \cdots \mu_m}$ homogen vom Grade $(n-m)$ in den Koordinaten X^μ werden:

In $\mathfrak{R}_5$ führen wir ein spezielles Koordinatensystem der Form $X^\mu = \{X^A, X^0\}$; $X^A = x^A e^{x^0}$; $X^0 = e^{x^0}$ ein. Dann geht die Forderung $\frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^0} = 0$ über in $X^\mu \frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial X^\mu} = 0$, die geometrischen Objekte in $\mathfrak{V}_5$ sind also homogene Funktionen nullten Grades der X^μ. Da in $\mathfrak{V}_4$ λ_A ein Vektor und λ_0 ein Skalar ist nach § 3 (sie sind das Bild des Vektors f^0_μ aus $\mathfrak{R}_5$), so müssen auch diese homogen vom nullten Grade in den X^μ sein. Nach (3.6) sind dann $g^\mu_A = \frac{\partial X^\mu}{\partial x^A} + \lambda_A X^\mu = X^0 \delta^\mu_A + \lambda_A X^\mu$; $g^\mu_0 = \lambda_0 X^\mu$ homogene Funktionen ersten Grades in den X^μ. Da die g^k_μ eindeutig durch die g^μ_k bestimmt sind, so müssen die g^k_μ homogen vom Grade -1 sein. Wegen $\alpha^{\nu_1 \cdots \nu_n}_{\mu_1 \cdots \mu_m} = g^{\nu_1}_{k_1} \cdots g^{l_m}_{\mu_m} \alpha^{k_1 \cdots k_n}_{l_1 \cdots l_m}$ und da die $\alpha^{k_1 \cdots k_n}_{l_1 \cdots l_m}$ homogen vom Grade Null sind, so folgt, daß die Tensoren $\alpha^{\nu_1 \cdots \nu_n}_{\mu_1 \cdots \mu_m}$ in $\mathfrak{R}_5$ homogene Funktionen vom Grade $(n-m)$ in den Koordinaten X^μ sind.

Betrachten wir nur solche Koordinatentransformationen als zulässig, bei denen die neuen Koordinaten homogene Funktionen ersten Grades der alten Koordinaten sind, so bleiben die obigen Homogenitätseigen-

[6] INGRAHAM, L.: Nuovo Cim. **9**, 886 (1952); **12**, 825 (1954).

schaften der Tensoren usw. erhalten, die Koordinaten verhalten sich wie Vektoren wegen $X^{\supset\mu} = \frac{\partial X^{\supset\mu}}{\partial X^\nu} X^\nu$, und wir können den Vektor g_0^μ des Fünfbeines mit X^μ identifizieren. Der so erhaltene Vektorraum wird der projektive Vektorraum V genannt. Wenn man sich auf obige Klasse von Lösungen der Feldgleichungen beschränkt, so kann man die Theorie auch unmittelbar in V formulieren[3].

Wenn wir die Feldgleichungen aus $\mathfrak{R}_5$ auf $\mathfrak{B}_5$ abbilden, treten zusätzlich fünf willkürliche Funktionen λ_k auf, die nicht durch Feldgleichungen bestimmt werden. Andererseits hat sich das mathematische Problem nicht geändert, es muß gleichgültig sein, ob wir die Feldgleichungen in $\mathfrak{R}_5$ oder $\mathfrak{B}_5$ lösen. Die Feldfunktionen müssen daher in solchen Kombinationen mit den λ_k in den Gleichungen auftreten, daß insgesamt die Zahl der unbekannten Funktionen nicht erhöht wird. Führen wir in $\mathfrak{R}_5$ statt der X^μ die neuen Koordinaten x^k ein, so ist das gleichbedeutend mit der Einführung einer Fünfbeindarstellung, bezogen auf die f_μ^k (3.5) als Fünfbein. Bezeichnen wir die Größen aus $\mathfrak{R}_5$ in dieser Darstellung mit einem Stern, z. B. für einen Vektor $\alpha^{*k} = f_\mu^k \alpha^\mu$, so erhalten wir also Feldgleichungen für die gesternten Größen, wobei das Koordinatensystem (k^*) holonom ist. Nun ist $\alpha^{*\,k_1 \ldots k_n}_{l_1 \ldots l_m} = f_{\mu_1}^{k_1} g_{r_1}^{\mu_1} \ldots f_{l_m}^{\nu_m} g_{\nu_m}^{s_m} \alpha_{s_1 \ldots s_m}^{r_1 \ldots r_n}$. In diesen Kombinationen können also nur die Feldfunktionen auftreten, speziell für einen Vektor $\alpha_A^* = \alpha_A - \frac{\lambda_A}{\lambda_0} \alpha_0$; $\alpha_0^* = \frac{1}{\lambda_0} \alpha_0$, wobei (3.6) beachtet wurde. Da die gesternten Größen nicht von den λ_k abhängen, können wir auch sagen, daß die Feldgleichungen in $\mathfrak{B}_5$ die Feldfunktionen nur in gegen λ-Transformationen [vgl. (3.9) und (3.10)] invarianten Kombinationen enthalten.

Der Vorteil, die λ_k einzuführen, besteht darin, daß man diese willkürlichen Bedingungen unterwerfen kann und so unter Umständen den Feldgleichungen bestimmte Formen geben kann. Betrachten wir unsere Feldgleichungen (1.5) bis (1.7) im projektiven Vektorraum V und nehmen die Metrik symmetrisch an. Dann haben wir die Feldgleichungen

$$R_{\mu\nu}\left(\left\{{\alpha \atop \beta\gamma}\right\}_g\right) = 0 \tag{4.1}$$

zu lösen. Wir erhalten hieraus in $\mathfrak{B}_4$ die Maxwellschen Vakuumgleichungen und den richtigen elektromagnetischen Energie-Impuls-Tensor, wenn man die λ_k so bestimmt, daß $\lambda_0 = 1$ und $g_{0A} = 0$ wird. An Stelle der g_{0A} treten die λ_A als Feldfunktionen auf. Man erhält nicht die richtigen elektromagnetischen Gleichungen, wenn man $\lambda_A = 0$ und $\lambda_0 = 1$ wählt, das Koordinatensystem (k) also holonom ist. Die Einführung der λ_k ist also vor allem eine Frage der Interpretation.

Den Bildraum, in dem die λ_k so bestimmt sind, daß $\lambda_0 = 1$ und $g_{0A} = 0$ ist, wollen wir mit $\tilde{\mathfrak{B}}_5$ bezeichnen und alle dort vorkommenden Größen mit $\sim$ versehen. Der Raum $\tilde{\mathfrak{B}}_5$ wird von G. Ludwig[3] betrachtet.

Der Bildraum, in dem $\lambda_A = 0$ und $\lambda_0 = 1$ ist, werde $\mathfrak{B}_5^*$ genannt und die dort vorkommenden Größen mit $*$ versehen, denn diese sind mit der auf f_ν^k bezogenen Fünfbeindarstellung identisch. Den Raum $\mathfrak{B}_5^*$ betrachtet B. HOFFMANN[4] *.

Die Bilder eines Tensors $\alpha_{\mu\nu}$ in $\mathfrak{B}_5^*$ und $\tilde{\mathfrak{B}}_5$ müssen nach (3.8) im Zusammenhang $\tilde{\alpha}_{00} = \left(\frac{\tilde{\lambda}_0}{\lambda_0^*}\right)^2 \alpha_{00}^*$; $\tilde{\alpha}_{A0} = \frac{\tilde{\lambda}_0}{\lambda_0^*}\left[\alpha_{A0}^* + \frac{1}{\lambda_0^*}(\tilde{\lambda}_A - \lambda_A^*)\,\alpha_{00}^*\right]$;

$$\tilde{\alpha}_{AB} = \alpha_{AB}^* + \frac{1}{\lambda_0^*}(\tilde{\lambda}_A - \lambda_A^*)\,\alpha_{0B}^* + \frac{1}{\lambda_0^*}(\tilde{\lambda}_B - \lambda_B^*)\,\alpha_{A0}^* + \\ + \left(\frac{1}{\lambda_0^*}\right)^2 (\tilde{\lambda}_A - \lambda_A^*)(\tilde{\lambda}_B - \lambda_B^*)\,\alpha_{00}^*$$

stehen. Setzen wir einmal $\alpha_{\mu\nu} = g_{\mu\nu}$ und zum anderen $\alpha_{\mu\nu} = R_{\mu\nu}$. so wird (wegen $\lambda_A^* = 0$, $\tilde{g}_{0A} = 0$)

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{g}_{00} = g_{00}^*; \quad \tilde{\lambda}_A = -\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}; \quad \tilde{g}_{AB} = g_{AB}^* - \frac{1}{g_{00}^*} g_{0A}^* g_{0B}^* \\ &F_{AB} = \tilde{\omega}_{AB}^0 = \frac{\partial \tilde{\lambda}_A}{\partial x^B} - \frac{\partial \tilde{\lambda}_B}{\partial x^A} = \frac{\partial}{\partial x^A}\left(\frac{g_{0B}^*}{g_{00}^*}\right) - \frac{\partial}{\partial x^B}\left(\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}\right) \end{aligned}\right\} \tag{4.2}$$

und

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{R}_{00} = R_{00}^*; \quad \tilde{R}_{0A} + \frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}\tilde{R}_{00} = R_{0A}^* \\ &\tilde{R}_{AB} + \frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}\tilde{R}_{0B} + \frac{g_{0B}^*}{g_{00}^*}\tilde{R}_{A0} + \frac{g_{0A}^* g_{0B}^*}{g_{00}^* g_{00}^*}\tilde{R}_{00} = R_{AB}^*. \end{aligned}\right\} \tag{4.3}$$

Die Größen $\tilde{R}_{ab}$ liegen bereits berechnet vor [[3] (11.15) bis (11.17)], so daß wir R_{ab}^* nicht neu zu berechnen brauchen, sondern aus (4.3) erhalten. Bezeichnen wir mit $\alpha^R{}_{\underset{4}{|}S} = \frac{\partial \alpha^R}{\partial x^S} + \left\{{R \atop TS}\right\}_{\tilde{g}_{AB}} \alpha^T$ und denken uns die Indizes mit $\tilde{h}^{AB}$ $(=\tilde{g}^{AB})$ gehoben, dann ist (wir schreiben der Einfachheit wegen wieder $\alpha_{|R} = \frac{\partial \alpha}{\partial x^R}$, denn da in $\mathfrak{B}_5^*$ und $\tilde{\mathfrak{B}}_5$ alle Größen von x^0 unabhängig sind, stimmen $\alpha_{|R}$ und $\frac{\partial \alpha}{\partial x^R}$ überein):

$$\tilde{R}_{00} = \frac{1}{2} g_{00}{}^{|R}{}_{\underset{4}{|}R} - \frac{1}{4} g_{00}^2 F_{PR} F^{PR} - \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{g_{00}} g_{00\,R} g_{00}{}^{|R}, \tag{4.4a}$$

$$\tilde{R}_{0R} = \frac{1}{2} g_{00} F^N{}_{R\underset{4}{||}N} + \frac{3}{4} g_{00|N} F^N{}_R \tag{4.4b}$$

$$\left.\begin{aligned} \tilde{R}_{MR} = \overset{4}{R}_{MR}\left(\left\{{A \atop BC}\right\}_{\tilde{g}_{DE}}\right) + \frac{1}{2} g_{00} F_{MN} F_R^N + \\ + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{g_{00}} g_{00|R\underset{4}{||}M} - \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{g_{00}^2} g_{00|M} g_{00|R}. \end{aligned}\right\} \tag{4.4c}$$

---

* B. HOFFMANN betrachtet Feldfunktionen der Form $g_{ab} = e^{Nx^0}\bar{g}_{ab}(x^A)$. Es ist also in [4] $N = 0$ zu setzen, um die Ergebnisse dort mit unseren Betrachtungen vergleichen zu können.

In $\tilde{\mathfrak{B}}_5$ haben wir die Gleichungen $\tilde{R}_{ab}=0$. Man interpretiert F_{MN} als elektromagnetisches Feld, $\frac{1}{2}\, g_{00}=\varkappa$ als Gravitationszahl. Setzt man $g_{00}=\text{const}$, so stellt (4.4b) exakt die Vakuumgleichungen der MAXWELLschen Theorie dar und aus (4.4c) erhält man den bekannten Energie-Impuls-Tensor $T_{MR}=F_{MP}F_R{}^P-\frac{1}{4}F_{SP}F^{SP}g_{MR}$ des elektromagnetischen Feldes. Die Gleichungen sind invariant gegen Umeichung der Vektorpotentiale $-\lambda_M\to-\lambda_M+\sigma_{|M}$. Der Tensor g_{MN} wird als Metrik in $\tilde{\mathfrak{B}}_4$, d.h. in der Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit aufgefaßt.

In $\mathfrak{B}_5^*$ haben wir die Gleichungen $R_{ab}^*=0$. Hier ist nicht von vornherein zu entscheiden, welchen Tensor man als Metrik in $\mathfrak{B}_4^*$ ansehen soll, doch scheinen einige Zweckmäßigkeitsgründe dafür zu sprechen, auch hier $\tilde{g}_{MN}=g_{MN}^*-\frac{1}{g_{00}^*}g_{0M}^*g_{0N}^*$ als Metrik einzuführen, wie es auch in [4] getan wurde. Setzen wir $g_{00}^*=\text{const}$, so lautet die Gleichung $R_{0A}^*=0$: $\frac{1}{2}g_{00}^*F^N{}_{A;N}-\frac{1}{4}\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}F_{NR}F^{NR}g_{00}^{*2}=0$. Deuten wir $\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}$ als elektromagnetisches Vektorpotential, so würden die Lichtquanten die sehr kleine „Masse" $\frac{1}{2}g_{00}F_{NR}F^{NR}$ besitzen. Wir haben nicht die Maxwellschen Vakuumgleichungen vor uns. Vor allem ist aber die Gleichung $R_{0A}^*=0$ nicht invariant gegen die Eichtransformation $\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}\to\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}+\sigma_{|A}$, ebensowenig ist es der Energie-Impulstensor, den man aus $R_{AB}^*=0$ berechnet. Daher ist es besser, $\frac{g_{0A}^*}{g_{00}^*}$ als Vektormesonenfeld zu deuten.

§ 5. Ein anderer Lösungsansatz

Eine etwas allgemeinere Klasse von Lösungen, die so beschaffen ist, daß in unseren Feldgleichungen in $\mathfrak{B}_5$ [die Bilder der Gln. (1.5) bis (1.7)] keine explizite Abhängigkeit von x^0 auftritt, erhalten wir durch den Ansatz für die Feldfunktionen

$$\left.\begin{array}{l} g_{ab}=e^{Nx^0}\bar{g}_{ab}(x^A);\quad g^{ab}=e^{-Nx^0}\bar{g}^{ab}(x^A)\quad\text{mit}\quad \bar{g}^{ab}\bar{g}_{ac}=\delta_c^b;\\ \lambda_k=\lambda_k(x^A)\quad\text{d.h.}\quad \dfrac{\partial\lambda_k}{\partial x^0}=0.\end{array}\right\}\qquad(5.1)$$

Man sieht leicht, daß sich nach Ausführung der Differentiationen nach x^0 die x^0-Abhängigkeit in (2.5) heraushebt und in (2.6) als Faktor herausgezogen werden kann, wobei für die Anholonomieobjekte (3.11) einzusetzen ist. Da $\bar{R}_{sn}=\bar{B}^r{}_{snr}$ nach (2.4) durch die Affinitäten gegeben ist, so ist auch das Bild von (1.5) in $\mathfrak{B}_5$ nicht von x^0 explizit abhängig. Als physikalisch beobachtbare Größen wollen wir die $\bar{g}_{ab}$ und λ_k ansehen.

Ähnlich überlegt man sich, daß unsere Gleichungen in bezug auf die spezielle Klasse von Lösungen (5.1) (nicht allgemein) invariant sind

gegen folgende Eichtransformation

$$\left.\begin{aligned} &\lambda_A(x^B) \to \lambda_A(x^B) - \frac{\partial \sigma(x^B)}{\partial x^A}; \\ &\lambda_0(x^B) \to \lambda_0(x^B); \quad g_{rs} \to e^{N\sigma} g_{rs}; \quad g^{rs} \to e^{-N\sigma} g^{rs}. \end{aligned}\right\} \tag{5.2}$$

Diese Invarianz legt die Frage nahe, ob wir aus den g_{rs} Größen bilden können, die sich wie geladene Felder unter dem Einfluß des elektromagnetischen Vektorpotentials λ_A bewegen und ein Strom auftritt. Die Metrik in $\mathfrak{B}_4$ wird bei der Transformation (5.2) zwar auch umgeeicht, doch im Sinne der WEYLschen Geometrie wollen wir zwei Räume $\mathfrak{B}_4$ und $\mathfrak{B}_4'$ als gleich ansehen, wenn sich ihre metrischen Tensoren nur um einen skalaren Faktor unterscheiden. Bestimmen wir die λ_k wiederum so, daß $g_{0\underline{A}} = 0$ und $\lambda_0 = \text{const}$ ist, so lauten die Komponenten $\hat{\Gamma}^R_{NA}$ in $\mathfrak{B}_5$ von $\hat{\Gamma}^\varrho_{\mu\nu} = \left\{{\varrho \atop \mu\nu}\right\}_h$ nach (1.9) $\hat{\Gamma}^R_{NA} = \frac{1}{2} h^{RM} (\partial_A g_{\underline{MN}} + \partial_N g_{\underline{MA}} - \partial_M g_{\underline{NA}}) + \frac{1}{2} N(\lambda_A \delta^R_N + \lambda_N \delta^R_A - h^{RM} \lambda_M g_{\underline{NA}})$*. Sehen wir diese als Koeffizienten der linearen Übertragung in $\mathfrak{B}_4$ an, so haben wir in der Tat den Fall der Weylschen Geometrie vor uns, denn es gilt $\partial_R g_{\underline{AB}} - \hat{\Gamma}^D_{AR} g_{\underline{DB}} - \hat{\Gamma}^D_{BR} g_{\underline{AD}} = -\lambda_R g_{\underline{AB}}$.

Aus (2.6) erhalten wir

$$\partial_B \left(\frac{1}{\lambda_0} \sqrt{|\gamma|}\, g^{AB}_{\vee} \right) + \frac{3}{2} N \left(\frac{1}{\lambda_0} \sqrt{|\gamma|}\, \lambda_B g^{AB}_{\vee} + \sqrt{|\gamma|}\, g^{A0}_{\vee} \right) = 0, \tag{5.3}$$

während die Gleichung $\left(\sqrt{|\gamma|}\, g^{0B}_{\vee}\right)_{|B} + \frac{1}{2} \sqrt{|\gamma|}\, g^{AB}_{\vee} \omega^0_{AB} = 0$ eine Folge von (5.3) wird. Von den Gln. (1.13) wollen wir nicht alle Bilder in $\mathfrak{B}_5$ aufschreiben, da die Formeln sehr lang sind. Wir vernachlässigen Produkte wie $\omega^0_{AB} \underset{\vee}{g_{ab}}$ und $\underset{\vee}{g_{ab}} \partial_N g_{00}$. Man erhält aus (1.13b) (wir heben im folgenden die Indizes mit h^{AB})

$$\left.\begin{aligned} &-\tfrac{1}{2} \partial^R \partial_{|R} \underset{\vee}{g_{0N}} - \tfrac{3}{4} N \lambda^R \partial_{||R} \underset{\vee}{g_{0N}} - \tfrac{3}{8} N^2 \lambda_0^2 h^{00} \underset{\vee}{g_{0N}} + \tfrac{1}{2} N \lambda_N \partial^R \underset{\vee}{g_{0R}} + \\ &+ \tfrac{3}{8} N^2 \lambda_N \lambda^R \underset{\vee}{g_{0R}} - \tfrac{1}{2} N \partial_{|N} (\lambda^M \underset{\vee}{g_{0M}}) + \tfrac{1}{8} N^2 \lambda_0 \lambda^R \underset{\vee}{g_{RN}} = \tfrac{1}{2} \partial_N \Gamma_0, \end{aligned}\right\} \tag{5.4a}$$

$$\left.\begin{aligned} &-\tfrac{1}{2} \partial^R \partial_{||R} \underset{\vee}{g_{SN}} - \tfrac{3}{4} N \lambda^R \partial_{||R} \underset{\vee}{g_{SN}} - \tfrac{1}{4} N^2 \lambda^R \lambda_R \underset{\vee}{g_{SN}} + \\ &\qquad + \tfrac{1}{4} N (\lambda_S \partial^{|R} \underset{\vee}{g_{RN}} + \lambda_N \partial^{|R} \underset{\vee}{g_{SR}}) + \tfrac{1}{3} \partial_{||S} \partial^{||R} \underset{\vee}{g_{RN}} + \\ &\qquad + \tfrac{1}{3} \partial_{||N} \partial^{||R} \underset{\vee}{g_{SR}} - \overset{1}{B}{}^R{}_{SNM} \underset{\vee}{g_R{}^M} = \tfrac{1}{2} (\partial_N \Gamma_S - \partial_S \Gamma_N) \end{aligned}\right\} \tag{5.4b}$$

mit $\overset{1}{B}{}^R{}_{SNM} = B^R{}_{SNM} \left(\left\{{A \atop BC}\right\}_{g_{\underline{EF}}}\right)$. In (5.4a) haben wir ein Glied $\partial^{|R} \underset{\vee}{g_{RN}}$ und in (5.4b) $\underset{\vee}{g_{0A}}$ nach (5.3) ersetzt. Von (1.13a) schreiben wir die Gleichung $\overline{R}_{\underline{0N}} = 0$ auf $\left(\text{mit } \omega_{AB} = \omega^0_{AB} = \frac{1}{\lambda_0} (\partial_B \lambda_A - \partial_A \lambda_B)\right)$:

* Wir schreiben im folgenden kurz $\partial_A \alpha^{\cdots} = \frac{\partial \alpha^{\cdots}}{\partial x^A}$ und $\partial_{\ A} \beta^B = \partial_A \beta^B + \left\{{B \atop AD}\right\}_{g_{\underline{CD}}} \beta^D$

$$\left.\begin{aligned}
&\tfrac{1}{2} g_{00}\, \partial_{\|M} \omega^M{}_N + \tfrac{3}{4} \omega^M{}_N\, \partial_M g_{00} + \tfrac{3}{4} g_{00} N \lambda^M \omega_{MN} - \tfrac{3}{4} N^2 \lambda_0 \lambda_N - \\
&- \tfrac{3}{4} N \lambda_0 h^{00} \partial_N g_{00} + \tfrac{1}{2} \partial^{\|R} \partial_{\|R} (g_{\underset{\vee}{NA}} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A) - \tfrac{5}{8} N^2 \lambda_0^2 h^{00} g_{\underset{\vee}{NA}} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A + \\
&+ \tfrac{1}{2} \partial_{\|N} g_{\underset{\vee}{RA}} \partial^{\|R} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A + \tfrac{3}{2} N g_{\underset{\vee}{0}}{}^A \lambda^R \partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{NA}} + \tfrac{3}{4} g_{\underset{\vee}{NA}} \lambda^R \partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A - \\
&- \tfrac{1}{2} N \lambda_0 \partial_{\|R} (g_{\underset{\vee}{NA}} g^{\underset{\vee}{RA}}) + \tfrac{1}{4} N g_{\underset{\vee}{RA}} \lambda^R g_{\underset{\vee}{0}}{}^A + \tfrac{1}{4} N \lambda_0 h^{00} \partial_N (g_{\underset{\vee}{0}}{}^A g_{\underset{\vee}{0A}}) - \\
&- \tfrac{3}{4} N \lambda_0 h^{00} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A \partial_{|A} g_{\underset{\vee}{0N}} - \tfrac{1}{4} N g_{\underset{\vee}{0}}{}^R \lambda^A \partial_{|R} g_{\underset{\vee}{NA}} - \tfrac{1}{4} N \lambda^R g_{\underset{\vee}{N}}{}^A \partial_{\ A} g_{\underset{\vee}{0R}} + \\
&+ \tfrac{1}{2} N \lambda^A g^R{}_{\underset{\vee}{A}} \partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{0N}} + \tfrac{1}{4} N^2 \lambda_0 \lambda_N g_{\underset{\vee}{RA}} g^{\underset{\vee}{RA}} - \tfrac{1}{4} N^2 \lambda_0 \lambda_N g_{\underset{\vee}{0A}} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A h^{00} - \\
&- \tfrac{1}{2} N \lambda_N \partial_{|R} (g^{\underset{\vee}{RA}} g_{\underset{\vee}{0A}}) - \tfrac{1}{2} N \lambda_0 h^{00} \lambda^A g_{\underset{\vee}{0A}} g_{\underset{\vee}{0N}} + \tfrac{5}{4} N \lambda_0 \lambda^A g_{\underset{\vee}{RA}} g_{\underset{\vee}{N}}{}^R = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (5.5)$$

Setzen wir in (5.4) $\lambda_A = 0$, so sieht man, daß $g_{\underset{\vee}{SN}}$ masselose Mesonen beschreibt, $g_{\underset{\vee}{0N}}$ Mesonen der Masse $\mu = \sqrt{\tfrac{3}{4} |N^2 \lambda_0^2 h^{00}|}$. Setzt man in (5.5) $g_{\underset{\vee}{AB}} = g_{\underset{\vee}{0B}} = 0$, so erkennt man leicht, daß die Lichtquanten die Masse $\mu' = \sqrt{\tfrac{3}{2} |N^2 \lambda_0^2 h^{00}|}$ besitzen. Deuten wir trotzdem λ_A/λ_0 versuchsweise als elektromagnetisches Vektorpotential, so bewegen sich die Mesonen $g_{\underset{\vee}{SN}}$ und $g_{\underset{\vee}{0N}}$ im Grenzfall schwacher elektrischer Felder annähernd nach der Lorentz-Kraft wenn $N \lambda_0$ rein imaginär ist. $|N \lambda_0|$ ist dann die elektrische Ladung. Würden wir $|g_{00}|$ wie in §4 mit der Gravitationszahl identifizieren und setzen für $|N \lambda_0|$ die Elementarladung ein, so würde die „Lichtquantenmasse" $\mu' \sim 2{,}6 \cdot 10^{-7}\, g$ werden, das sind etwa $5 \cdot 10^{21}$ Elektronenmassen. Eine weitere Schwierigkeit, λ_A/λ_0 als elektromagnetisches Vektorpotential zu deuten, erkennt man aus (5.5). Ist $N \lambda_0$ rein imaginär, so wird λ_A/λ_0 eine komplexe Größe, die elektrischen Feldgrößen sind nicht reell. Die Mesonenfelder stehen dort auch nicht in der aus der Mesonentheorie bekannten Form des Stromes. Ist $N \lambda_0$ reell, so wirkt in (5.4) λ_A/λ_0 auf Wellenpakete der Mesonenfelder dämpfend.

Durch Einführung einer verallgemeinerten Metrik läßt sich also die projektive Relativitätstheorie[3] nicht sinnvoll erweitern.

§ 6. PROCAs Mesonentheorie

Wir wollen die Mesonenfelder $g_{\underset{\vee}{AB}}$ und $g_{\underset{\vee}{0B}}$ aus §5 noch genauer studieren. Wir setzen $\lambda_A = 0$ bzw. $g_{\underset{\vee}{0A}} = 0$ und $g_{00} = \text{const} \cdot e^{N x^0} = a$. Um konsequente Feldgleichungen zu erhalten, nehmen wir diese Forderungen als Nebenbedingungen zu unserem Variationsprinzip (1.4) hinzu. Außerdem führen wir noch ein kosmologisches Glied $\Lambda(x^a)$ ein. Wir können nicht $\Lambda = \text{const}$ setzen, da in den Feldgleichungen in $\mathfrak{V}_5$ keine explizite

x^0-Abhängigkeit auftreten soll. Für die in §5 betrachtete Lösungsklasse ist $\Lambda = \text{const} \cdot e^{-Nx^0}$ zu wählen. Wir betrachten also das Variationsprinzip

$$\left.\begin{aligned}\delta \int [g^{\mu\nu} R_{\mu\nu} + \Lambda + \chi^0 (g_0^\mu g_0^\nu g_{\mu\nu} - a) + \chi^A (g_A^\mu g_0^\nu + g_0^\mu g_A^\nu) g_{\mu\nu}] \times \\ \times \sqrt{|g|}\, dX^0 \ldots dX^4 = 0,\end{aligned}\right\} \quad (6.1)$$

wobei χ^k LAGRANGEsche Parameter sind. Der Zusammenhang zwischen Metrik und Affinität ist wiederum durch (1.6) gegeben. Durch Variation der $g_{\mu\nu}$ erhält man dagegen: $-R_{\alpha\beta} g^{\alpha\nu} g^{\mu\beta} + \chi^0 g_0^\mu g_0^\nu + \chi^A (g_A^\mu g_0^\nu + g_0^\mu g_A^\nu) + \frac{1}{2}(R_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta} + \Lambda) g^{\mu\nu} = 0$. Daraus erhält man in der von uns betrachteten Genauigkeit, d.h. bis zu den in $g_{\underset{\vee}{ab}}$ quadratischen Gliedern: $R_{\underset{\vee}{0B}} = 0$; $R_{\underset{\vee}{MN}} + \frac{1}{2}\Lambda g_{\underset{\vee}{MN}} = 0$; $R_{\underline{MN}} + \frac{1}{2a}\Lambda g_{\underset{\vee}{0M}} g_{\underset{\vee}{0N}} + \frac{1}{2}\left(\Lambda + \frac{1}{a} R_{00}\right) g_{\underline{MN}} = 0$, wobei für R_{ab} die Bilder von (1.5) mit (1.12) einzusetzen sind. In der gleichen Genauigkeit berechnet man daraus die Feldgleichungen für die Lösungsklasse (5.1) (wir heben wieder die Indizes mit h^{AB})

$$-\frac{1}{2}\partial^{\|R}\partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{0N}} - \frac{3}{8} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{0N}} - \frac{1}{4}\Lambda g_{\underset{\vee}{0N}} = \frac{1}{2}\partial_N \Gamma_0, \quad (6.2a)$$

$$\left.\begin{aligned}-\frac{1}{2}\partial^{\|R}\partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{SN}} - \frac{1}{2} N \lambda_0 \frac{1}{a}(\partial_{\|S} g_{\underset{\vee}{0N}} + \partial_{\|N} g_{\underset{\vee}{S0}}) - \overset{4}{B}{}^R{}_{SNM}\, g_{\underset{\vee}{R}}{}^M \\ = \frac{1}{2}(\partial_N \Gamma_S - \partial_S \Gamma_N),\end{aligned}\right\} \quad (6.2b)$$

$$\left.\begin{aligned}&\overset{4}{R}_{SN} + \frac{1}{2}\left(\Lambda - \frac{3}{2} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a}\right) g_{\underline{SN}} - \frac{1}{4}\left(\Lambda - \frac{1}{2} N^2 \lambda_0^2 \frac{1}{a}\right) \cdot \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{0A}} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A g_{\underline{SN}} - \\ &- \frac{7}{8} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{0S}} g_{\underset{\vee}{0N}} + \frac{1}{8} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{NA}} g_{\underset{\vee}{S}}{}^A + \frac{1}{4} N \lambda_0 \times \\ &\times \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{0A}} (\partial_{|N} g_{\underset{\vee}{S}}{}^A + \partial_{|S} g_{\underset{\vee}{N}}{}^A) + \frac{1}{4} N \lambda_0 \frac{1}{a} \partial_{|R} (g_{\underset{\vee}{N}}{}^R g_{\underset{\vee}{0S}} + g_{\underset{\vee}{S}}{}^R g_{\underset{\vee}{0N}}) + \\ &+ \frac{1}{4}\partial_{|N}\partial_{\|S}\left(g_{\underset{\vee}{AB}} g^{\overset{AB}{\vee}} + \frac{2}{a} g_{\underset{\vee}{0A}} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A\right) + \\ &+ \frac{1}{2}\partial^{\|R}\partial_{\|R}\left(g_{\underset{\vee}{NA}} g_{\underset{\vee}{S}}{}^A + \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{0N}} g_{\underset{\vee}{0S}}\right) + \frac{1}{4}\partial_{\|N} g_{\underset{\vee}{AB}} \partial_{\|S} g^{\overset{AB}{\vee}} - \\ &- \frac{1}{2}\partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{SA}} \partial_{|N} g^{\overset{RA}{\vee}} - \frac{1}{2}\partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{NA}} \partial_{\|S} g^{\overset{RA}{\vee}} + \frac{1}{2a}\partial_{\|N} g_{\underset{\vee}{0A}} \partial_{\|S} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A - \\ &- \frac{1}{2a}\partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{0S}} \partial_{\|N} g_{\underset{\vee}{0}}{}^R - \frac{1}{2a}\partial_{\|R} g_{\underset{\vee}{0N}} \partial_{\|S} g_{\underset{\vee}{0}}{}^R = 0.\end{aligned}\right\} \quad 6.3)$$

Daneben gilt noch nach (5.3)

$$\partial_{\|B} g_{\underset{\vee}{A}}{}^B + \frac{3}{2} N \lambda_0 \cdot \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{A0}} = 0. \quad (6.4)$$

Schreiben wir in Analogie zu den elektromagnetischen Größen mit einem geeignet zu wählenden konstanten Faktor β: $g^{\overset{AB}{\vee}} = \beta F^{AB}$; $\frac{3}{2} N \lambda_0 \cdot \frac{1}{a} g_{\underset{\vee}{0}}{}^A =$

βj^A und schreiben zur Abkürzung $\frac{1}{2}\Lambda + \frac{3}{4} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a} = -\mu^2$ und $\Gamma^* = -\frac{2}{3} a \frac{1}{N\lambda_0} \beta \Gamma_0$. In (6.2b) eleminieren wir noch die Γ_N, indem wir die nach x^M differenzierte Gleichung über SNM zyklisch vertauscht aufsummieren. Wir erhalten für (6.2), (6.4) die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)}\ \partial_{\|B} F^{AB} = j^A, & \text{b)}\ \partial^{\|R} \partial_{\|R} j_N - \mu^2 j_N = \partial_N \Gamma^*, \\ \text{c)}\ \sum\limits_{[SNM]} [\partial_M \partial^{\|R} \partial_{\|R} F_{SN} + 2\partial_M (\overset{4}{B}{}^R{}_{SNL} F_L{}^R)] = 0, & \end{array}\right\} \quad (6.5\text{a—c})$$

die im Euklidischen Raum

$$\text{a)}\ F^{AB}{}_{|B} = j^A \quad \text{b)}\ \Box j_N - \mu^2 j_N = \Gamma^*_{|N} \quad \text{c)}\ \Box F_{[SN|M]} = 0 \quad (6.6\text{a—c})$$

lauten. Damit vergleichen wir Procas Vektormesonen-Gleichungen[7]:

$$F^{AB}{}_{|B} = j^A; \quad (j^A{}_{|A} = 0); \quad F_{[SN|M]} = 0; \quad \mu^2 F_{SN} = j_{S|N} - j_{N|S}, \quad (6.7)$$

aus denen man $\Box j_N - \mu^2 j_N = 0$ folgert. Man sieht, daß jede Lösung der Proca-Gleichungen auch eine Lösung unseres Gleichungssystems ist, aber nicht umgekehrt. Unsere Gleichungen sind schwächer. $\Gamma^*_{|N}$ ist eine äußere Quelle für das Mesonenfeld j_N und (6.6c) läßt auch nicht-divergenzfreie „Magnetfelder" zu. Definieren wir den „magnetischen Strom" durch

$$m_{ABC} = F_{[AB|C]}; \quad m^R = \frac{1}{3!} \varepsilon^{RABC} m_{ABC}, \quad (6.8)$$

wobei ε^{RABC} ein in allen Indizes antisymmetrischer Tensor ist mit $\varepsilon^{1234} = +1$. Damit können wir (6.6c) aufspalten in (6.8) und die Gleichung $\Box m^R = 0$. Der magnetische Strom kann also nur aus „masselosen Mesonen" bestehen. Gl. (6.8) lautet als Gleichung für das elektrische und magnetische Feld $\operatorname{div} \mathfrak{H} = m_4$ und $\operatorname{rot} \mathfrak{E} + \dot{\mathfrak{H}} = \mathfrak{m}$. Die Divergenz des Magnetfeldes erzeugt „longitudinale Lichtquanten".

In (6.3) tritt ein kosmologisches Glied der Größe $\frac{1}{2}\left(\Lambda - \frac{3}{2} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a}\right) = \Lambda + \mu^2$ auf. Da dieses nur verschwindend klein sein darf, wählen wir $\Lambda = -\mu^2 = \frac{3}{2} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a}$. In (6.3) wollen wir das Glied $\frac{1}{8} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a} g_{N\underset{\vee}{A}} g_{\underset{\vee}{S}}{}^A$ in Analogie zum elektromagnetischen Energie-Impuls-Tensor setzen. Wir haben also $\frac{1}{8} N^2 \lambda_0^2 \cdot \frac{1}{a} g_{N\underset{\vee}{A}} g_{\underset{\vee}{S}}{}^A = -\frac{1}{12} \mu^2 \beta^2 F_{NA} F_S{}^A = \varkappa F_{NA} F_S{}^A$ zu setzen, wobei $\varkappa$ die Gravitationszahl ist. Daraus folgt $\beta = i \frac{1}{\mu} \sqrt{12\varkappa}$. Das bedeutet, daß der metrische Tensor in $\mathfrak{R}_5$ hermitesch ist: $g_{\mu\nu} = \overline{g_{\nu\mu}} =$

[7] Proca, A.: J. Phys. et Radium 7, 347 (1936); 8, 23 (1937); 9, 61 (1938).

$g_{\underline{\mu\nu}} + i f_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ mit $f_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \frac{1}{i} g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ als reeller Größe. Aus (6.3) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}
&\overset{4}{R}_{SN} + \frac{4}{3}\frac{\varkappa}{\mu^2} j_A j^A g_{\underline{SN}} + \frac{7}{3}\frac{\varkappa}{\mu^2} j_S j_N + \varkappa F_{SA} F_N{}^A - \\
&\quad - 2\frac{\varkappa}{\mu^2} j_A (\partial_{\|N} F_S{}^A + \partial_{\|S} F_N{}^A) - 2\frac{\varkappa}{\mu^2} \partial^{\|R} (F_{NR} j_S + F_{SR} j_N) - \\
&\quad - 3\frac{\varkappa}{\mu^2} \partial_{\|N} \partial_{\|S} (F_{AB} F^{AB}) + 4\frac{\varkappa}{\mu^4} \partial_{\|N} \partial_{\|S} (j_A j^A) - \\
&\quad - 6\frac{\varkappa}{\mu^2} \partial^{\|R} \partial_{\|R} (F_{NA} F_S{}^A) + 4\frac{\varkappa}{\mu^4} \partial^{\|R} \partial_{\|R} (j_N j_S) - \\
&\quad - 3\frac{\varkappa}{\mu^2} \partial_{\|N} F_{AB} \partial_{\|S} F^{AB} + 6\frac{\varkappa}{\mu^2} \partial_{\|R} F_{SA} \partial_{\|N} F^{RA} + \\
&\quad + 6\frac{\varkappa}{\mu^2} \partial_{\|R} F_{NA} \partial_{\|S} F^{RA} + 4\frac{\varkappa}{\mu^4} \partial_{\|N} j_A \partial_{\|S} j^A - 4\frac{\varkappa}{\mu^4} \partial_{\|R} j_S \partial_{\|N} j^R - \\
&\quad - 4\frac{\varkappa}{\mu^4} \partial_{\|R} j_N \partial_{\|S} j^R = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (6.9)$$

Aus (6.9) erhält man den bekannten Tensor der Maxwellschen Theorie, wenn man den limes $\mu \to \infty$ bildet.

Setzen wir in (6.6) $\mu = 0$ und $\Gamma^* = 0$, so werden der „elektrische" und „magnetische" Strom vollkommen gleichberechtigt; denn geht man zum dualen Tensor $f^{AB} = \frac{1}{2!} \varepsilon^{ABCD} F_{CD}$ über, werden die entsprechenden Gleichungen gerade vertauscht. Doch wird für $\mu \to 0$ der aus (6.9) zu bildende Energie-Impulstensor singulär. Der „elektrische" Strom spielt doch in unserer Theorie eine bevorzugte Rolle.

An dieser Stelle möchte ich meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Ludwig, für die Ermöglichung und wertvolle Anregungen zu vorliegender Arbeit danken. Herrn Dr. K. Just danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 209—217 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Der piezoelektrische Effekt beim Selen

Von

H. Gobrecht, H. Hamisch und A. Tausend

Mit 9 Figuren im Text

(Eingegangen am 24. Dezember 1956)

Bei der Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die elektrische Leitfähigkeit von Seleneinkristallen wurde gefunden, daß die hexagonale Modifikation des Selens starke piezoelektrische Eigenschaften besitzt. Die piezoelektrische Konstante d_{11} wird nach einem dynamischen sowie nach einem quasistatischen Verfahren bestimmt.

A. Zur Auffindung des piezoelektrischen Effektes

Die untersuchten Kristalle und ihre elektrische Leitfähigkeit. Die Züchtung der Kristalle geschah mit kleinen Änderungen nach dem Verfahren von Brown [*3*] durch Kristallisation aus der Dampfphase. Das Ausgangsmaterial — reines Selen der Firma Merck — wurde vor der Züchtung im Vakuum mehrmals überdestilliert. Bei den erfolgreichen Züchtungen wurden Kristallblättchen in großer Zahl erhalten. Die in der Literatur oft erwähnten Nadeln bildeten sich nur in wenigen Fällen, es entstanden dann keine Blättchen.

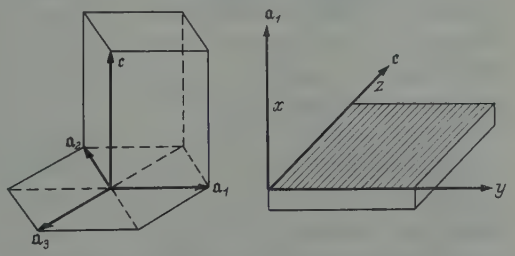


Fig. 1. Elementarzelle und Lage der kristallographischen Achsen im Kristallblättchen. Die Streifen in der Oberfläche liegen in der z-Richtung

Die metallische Modifikation des Selens gehört zur Kristallklasse D_3 (nach Schoenfliess bezeichnet). In derselben Kristallklasse kristallisiert auch der Quarz. Nach Plessner [*9*] liegt die z-Achse in der Blättchenebene (Fig. 1), erkenntlich an einer Streifung der Kristalle. Die Lage der übrigen Achsen wurde mittels Drehkristallaufnahmen festgestellt.

Die Abmessungen der Kristalle schwanken zwischen den folgenden Werten: Dicke 0,02 bis 0,2 mm; Breite 0,4 bis 2 mm; Länge 2 bis 15 mm.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden Kontakte auf den Kristallen durch Aufdampfen von Nickel oder Wismut hergestellt. Je nach Lage der Elektroden werden die Anordnungen als x-, y- oder

z-Zellen bezeichnet. Der Strom fließt dann in x-, y- oder z-Richtung. Bei den y- und z-Zellen wurde in den meisten Fällen die Güte der Kontakte durch Potentialmessungen längs des Kristalles bei Stromdurchgang kontrolliert.

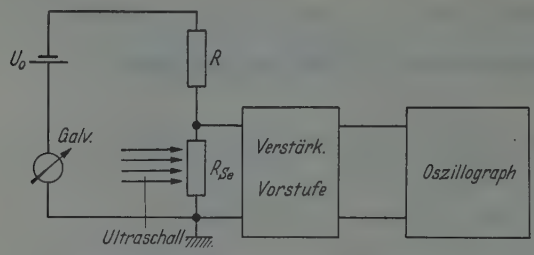


Fig. 2. Schaltskizze für die Messung des Ultraschalleinflusses

Die Feldstärkeabhängigkeit des Dunkelwiderstandes ist bis zu Feldstärken von 300 V/cm wesentlich geringer, als von Bock [1], Müller [7], Plessner [9] und Henkels [6] für Zimmertemperatur angegeben wurde. Der Widerstandsabfall beträgt in dem Feldstärkebereich bis auf zwei Ausnahmen nur bis zu 5%, während die genannten Autoren einen Abfall von 25 bis 50% finden. In Übereinstimmung mit den Angaben von Plessner und Henkels ist für die Feldstärkeabhängigkeit des Widerstandes keine Stromrichtung in bezug auf die Kristallachsen bevorzugt. Bei Zimmertemperatur beträgt der spezifische Widerstand für die z-Richtung im Mittel $5{,}9 \cdot 10^4\,\Omega$ cm, für eine zu z senkrechte Richtung im Mittel $5{,}4 \cdot 10^5\,\Omega$ cm. Die Werte bewegen sich im Rahmen der in der Literatur angegebenen [1], [2], [6], [7], [9].

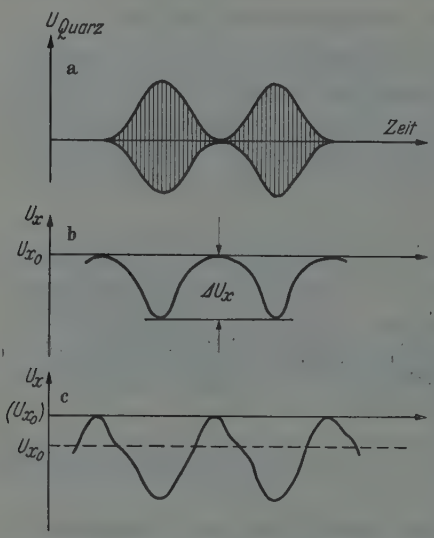


Fig. 3 a—c. Kurvenform der Oszillogramme, a die mit 50 Hz durchmodulierte Wechselspannung am Schwingquarz; b bei der Beschallung am Kristall auftretende Wechselspannung; c wie b, unsymmetrische Kurvenform

Leitfähigkeitsmessungen im Ultraschallfeld. Der Kristall wird einem Ultraschallfeld von 3 MHz in einem Dekalinbad ausgesetzt. Die Schallamplitude ist mit 50 Hz bis auf Null durchmoduliert (Fig. 3 a), um die durch Erwärmung bedingten Leitwertänderungen von momentan mit dem Ultraschall einsetzenden und aufhörenden Leitwertänderungen unterscheiden zu können. Der Kristall liegt mit einem Vergleichswiderstand in Reihe in einem Gleichstromkreis (Fig. 2). Ändert sich der Leitwert des Kristalls bei Einwirkung des Ultraschalles, so tritt am Kristall eine Wechselspannung auf, deren Größe ein Maß für die Leitwertänderung

darstellt. Die Wechselspannung wird über eine Vorstufe mit einer Elektrometerröhre auf einen Verstärker gegeben und dann oszillographisch gemessen.

In dieser Weise wurden 19 Kristalle untersucht. In allen Fällen trat bei der Beschallung am Kristall eine Wechselspannung mit der Modulationsfrequenz auf, deren Kurvenform in Fig. 3b und c dargestellt ist. Ihr Vorzeichen ist, unabhängig von der Polung, immer so, daß es einer Leitwertvergrößerung entspricht. Im unsymmetrischen Fall (Fig. 3c), der sich bei größeren Ultraschallintensitäten immer einstellt, entspricht nicht die volle Amplitude einer Leitwertvergrößerung. Es ist das in Fig. 3c gestrichelt gezeichnete Bezugsniveau anzunehmen, wie sich aus dem Vergleich mit der gleichzeitig mit dem Galvanometer gemessenen mittleren Gleichstromänderung ergibt. Während der Beschallung weicht also die Spannung am Kristall nach beiden Seiten vom unbeeinflußten Wert ab. Das heißt, mit dem leitwertvergrößernden Einfluß ist ein verkleinernder gekoppelt. Der verkleinernde Einfluß klingt langsamer ab als der vergrößernde, dadurch wird eine Trennung der entgegengesetzten Einflüsse möglich. Der verkleinernde Einfluß ist bei den einzelnen Kristallen sehr verschieden stark ausgeprägt.

Die Amplitude der positiven Leitwertänderung ist bei den Einkristallen eine Größenordnung größer als bei früher untersuchten polykristallinen Aufdampfschichten. Sie erreicht bis zu 30% bei Ultraschallintensitäten von 2 W/cm². Bei x-Zellen ist der Ultraschalleinfluß wesentlich kleiner als bei den y- und z-Zellen.

Ferner wurde die Abhängigkeit des Ultraschalleinflusses von der Ultraschallintensität, von der Einfallsrichtung der Schallwelle, sowie von der Größe der Gleichspannung untersucht. Die Ergebnisse werden hier nicht im einzelnen geschildert. Im übernächsten Abschnitt werden sogleich die Folgerungen aus den Leitfähigkeitsmessungen im Ultraschallfeld gebracht.

Auch wenn keine Gleichspannung in den Meßkreis gelegt wurde ($U_0 = 0$), wurde während der Beschallung bei allen Kristallen (zunächst nur y- und z-Zellen) eine kleine, nicht vermutete 50 Hz-Wechselspannung beobachtet. Diese änderte sich empfindlich mit der Kristallorientierung zum Schallstrahl. Das Schallfeld allein erzeugte also eine Spannung am Kristall. Hierin wurde ein Hinweis auf piezoelektrische Eigenschaften des Selens gesehen, die der Kristallklasse nach existieren konnten. Die Piezospannungen im Schallfeld sind dann primär auf den x-Flächen der Kristalle zu erwarten (longitudinaler Effekt).

Nachweis des piezoelektrischen Effekts. Der direkte piezoelektrische Effekt. Bei einem Druck auf den Kristall in x-Richtung ist eine Polarisation des Kristalls in x-Richtung zu erwarten. Bei einem Wechseldruck in x-Richtung tritt dementsprechend eine Wechselspannung zwischen

den x-Flächen auf, deren Amplitude für dünne Kristalle (Dicke kleiner als die halbe Wellenlänge) durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$U = \frac{R C \omega}{\sqrt{1 + (R C \omega)^2}} \frac{F d_{11} X_x}{C} \tag{1}$$

R = Widerstand in x-Richtung,
C = Kapazität zwischen den x-Flächen plus Schaltkapazität,
F = Fläche des Kristalls,
d_{11} = piezoelektrische Konstante in x-Richtung,
X_x = Druckamplitude in x-Richtung,
ω = Kreisfrequenz des Wechseldrucks.

Der erste Faktor gibt die durch die Leitfähigkeit bedingte Frequenzabhängigkeit der Piezowechselspannung wieder; er hat bei 3 MHz den Grenzwert 1 praktisch schon erreicht. — Wurden x-Zellen in ein Schallfeld von 3 MHz gebracht, so ließ sich an diesen eine Piezowechselspannung von der Größenordnung 1 V und mit der Frequenz 3 MHz nachweisen.

Der reziproke piezoelektrische Effekt. An die x-Elektroden eines Kristalls wurde eine Wechselspannung von 25 V angelegt und der Kristall in eine nichtleitende Flüssigkeit getaucht. Beim Einstellen der Resonanzfrequenz ließ sich über dem Kristall ein kleiner Schallsprudel erkennen, der die Anregung von mechanischen Schwingungen anzeigte.

Diese Beobachtungen ließen schon erkennen, daß der direkte Piezoeffekt wesentlich größer ist als beim Quarz. In Teil B der Arbeit wird die quantitative Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten in x-Richtung d_{11} beschrieben.

Deutung des Ultraschalleinflusses auf die Leitfähigkeit. Während der Beschallung des Kristalls liegt an diesem in x-Richtung infolge des Piezoeffekts eine Wechselspannung bis zu einigen Volt. Bei y- und z-Zellen überlagert sich also senkrecht zum Gleichfeld ein elektrisches Wechselfeld, dessen Feldstärke bei einer Schallintensität von 0,5 W/cm² etwa 1500 V/cm beträgt. Sie liegt weit im Bereich der Feldstärkeabhängigkeit der Selenleitfähigkeit, während die Gleichfeldstärke mit 50 bis 100 V/cm im Bereich sehr geringer Feldstärkeabhängigkeit liegt. Dieses Wechselfeld wird als die eigentliche Ursache der Leitwertänderungen im Ultraschallfeld angesehen. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß der Ultraschalleinfluß bei festgehaltener Ultraschallintensität parallel mit der erzeugten Piezowechselspannung geht: a) mit zunehmender Leitfähigkeit des Selens wird nach Gl. (1) die Piezowechselspannung kleiner, gleichzeitig wird auch der beobachtete Ultraschalleinfluß kleiner. Dies gilt für die untersuchten polykristallinen Selenschichten untereinander, sowie beim Übergang von letzteren zu Einkristallen mit ihrer wesentlich geringeren Leitfähigkeit. b) Die Piezowechselspannung fällt nach Gl. (1) auch geringer aus, wenn bei x-Zellen

($RC\omega \gg 1$) die Kapazität C um die Schaltkapazität vergrößert wird. Dementsprechend ergibt sich wieder ein geringerer Ultraschalleinfluß.

Die Deutung des Ultraschalleinflusses durch einen Einfluß des erzeugten Piezowechselfeldes auf die Leitfähigkeit wurde ferner auf folgende Weise bestätigt: Wurden an einen Kristall über isolierte x-Elektroden (Fig. 4) von außen Wechselspannungen angelegt, so ergab sich ebenfalls eine Vergrößerung des Leitwertes für einen in y- oder z-Richtung fließenden Gleichstrom. Durch verschiedene Wahl der Größe und Lage der x-Elektroden konnte der Einfluß des annähernd homogenen Wechselfeldes von dem Einfluß der Randfelder, der sich auch schon bei den Messungen im Ultraschallfeld zeigte, jetzt besser getrennt werden. Mit Mittelelektroden (Fig. 4c), die etwa 1 mm von den Gleichstromkontakten entfernt sind, erhält man praktisch nur den Einfluß des homogenen Wechselfeldes, wenn dessen Frequenz 1 MHz oder mehr beträgt.

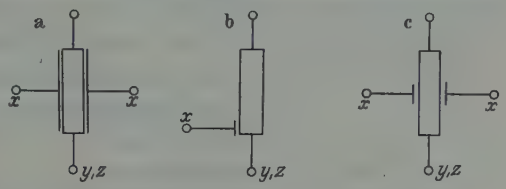


Fig. 4 a — c. Kristalle mit verschiedenen x-Elektroden

Die Tatsache, daß ein starkes elektrisches Feld die Leitfähigkeit senkrecht zu dieser Feldrichtung vergrößert, gibt für die Deutung der an sich bekannten Feldstärkeabhängigkeit der Selenleitfähigkeit einen neuen Gesichtspunkt. Die auch bei Einkristallen übliche Erklärung durch Herabsetzung des Widerstandes innerer Grenzschichten [*6*], [*7*], [*8*], [*9*] kommt in diesem Falle nicht in Frage, vielmehr weist die Unabhängigkeit der Leitwertvergrößerung von der Feldrichtung auf einen Einfluß auf die Ladungsträgerkonzentration hin. Der Einfluß eines Wechselfeldes auf die Leitfähigkeit senkrecht zur Wechselfeldrichtung wird in einer anschließenden Arbeit näher untersucht und mit der Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit parallel zur Feldrichtung verglichen.

B. Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten

Die Messung der piezoelektrischen Konstanten kann grundsätzlich auf statischem oder dynamischem Wege erfolgen. Die in der Literatur aufgeführten statischen Methoden können aber beim Selen nicht ohne weiteres übernommen werden, da Selen im Gegensatz zu den bekannten piezoelektrischen Kristallen eine nicht zu vernachlässigende elektrische Leitfähigkeit zeigt. Das elektrische Ersatzschaltbild eines mit Elektroden versehenen Selenkristalls ist ein Kondensator mit einem parallel liegenden Widerstand. Piezoelektrische Messungen an Selen können nur dann erfolgversprechend sein, wenn der Zeitkonstanten dieses Ersatzschaltbildes Rechnung getragen wird. Die Zeitkonstanten der hier zur Verfügung stehenden Kristalle lagen bei etwa $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ s. Aus

diesem Grunde ist es natürlich selbstverständlich, daß sich beim Selen dynamische Methoden den statischen überlegen zeigen.

Dynamische Bestimmung. Für den zu mechanischen Schwingungen angeregten Selenkristall ist das von CADY [*4*] aufgestellte Ersatzschaltbild für den Schwingquarz durch einen Parallelwiderstand R_1 zu erweitern (Fig. 5). Parallel zur statischen Kapazität C_1 und dem Widerstand R_1 liegt ein aus der dynamischen Kapazität C, der dynamischen Induktivität L und dem Widerstand R bestehender Reihenkreis. CADY hat auf Grund theoretischer Überlegungen zeigen können, daß C im wesentlichen nur von der piezoelektrischen Konstanten und der Geometrie des Kristalls abhängig ist. Für den einfachsten Fall einer reinen Dickenschwingung ergibt sich:

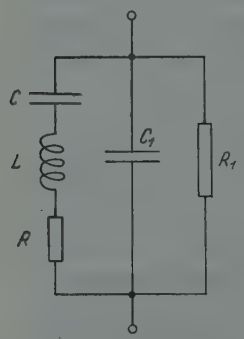


Fig. 5. Elektrisches Ersatzschaltbild eines schwingenden Selenkristalls

$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{d_{ik}^2 c_{ik} bl}{d}$$

d_{ik} = piezoelektrische Konstante,
c_{ik} = Elastizitätsmodul,
d = Dicke,
bl = Fläche,

wobei c_{ik} durch die Gleichung

$$v_R = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{c_{ik}}{\varrho}}$$

v_R = Resonanzfrequenz,
ϱ = Dichte,

festgelegt ist. Der Gesamtwiderstand der Schaltung gemäß Fig. 5 ist eine Funktion der Frequenz. Er durchläuft ein Minimum bei der sog. „Resonanzfrequenz v_R" und ein Maximum bei der sog. „Antiresonanzfrequenz v_A". Näherungsweise gilt

$$C = 2C_1 (v_A - v_R)/v_R.$$

Die Bestimmung der d_{ik} verlangt somit die Kenntnis von v_R, v_A, C_1 und der Geometrie des Kristalls.

Die geometrische Ausmessung der Kristalle erfolgte unter dem Mikroskop. Die Kristalle erhielten aufgedampfte Nickelelektroden und wurden an den Enden mit Kollodium auf ausgesparte Glimmerblättchen aufgeklebt. Die Stromzuführungen wurden aus Leitsilber hergestellt.

Für die Bestimmung der beiden Frequenzen v_R und v_A verwandten wir mit geringen Änderungen eine Schaltung nach SCHMIDT [*10*] (Fig. 6). Der Selenkristall K ist über einen kleinen Kondensator C_k schwach an den Sender angekoppelt (Leistungsmeßsender Typ SMLR der Firma Rhode & Schwarz, München). Die an K jeweils anliegende Spannung wird mittels einer kapazitätsarmen Germanium-Diode gleichgerichtet

und durch ein Multiflex-Galvanometer (Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm) gemessen. Um störende Fremdkapazitäten weitgehend auszuschalten, wurden die Leitungen so kurz wie möglich verlegt und der gestrichelt eingerahmte Teil der Apparatur durch einen Messingzylinder abgeschirmt.

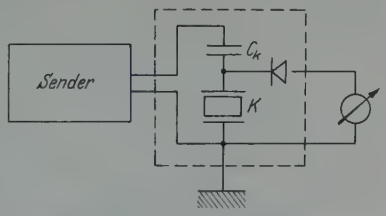


Fig. 6. Prinzipskizze zur Messung der Resonanz- und Antiresonanzstellen

Meßergebnisse. Nach diesem „Resonanz-Antiresonanzverfahren" wurden mit sieben verschiedenen Prüflingen jeweils mehrere Meßreihen aufgenommen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Fig. 7 wiedergegeben. Alle sieben Kristalle konnten in der Grundschwingung erregt werden, während bei vier Exemplaren noch Oberschwingungen erreichbar waren. Als Mittelwert ergab sich für die piezoelektrische Konstante in x-Richtung der Wert

$$d_{11} = 1{,}95 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{g}^{-\frac{1}{2}}\,s \pm 12\,\%\,.$$

Dieser Wert ist etwa 32mal so groß wie der entsprechende Wert des Quarzes. Der relativ große Fehler resultiert hier vor allem aus der schlechten Geometrie der Kristalle. Eine mechanische Bearbeitung schied wegen der leichten Zerbrechlichkeit leider aus. Da die aus der Dampfphase gezüchteten Kristalle ausschließlich sog. „X-Schnitte" darstellen, konnte lediglich die piezoelektrische Konstante in x-Richtung d_{11} bestimmt werden. Nach Voigt [*11*] kann das gesamte piezoelektrische Verhalten des Selens durch die beiden Konstanten d_{11} und d_{14} beschrieben werden.

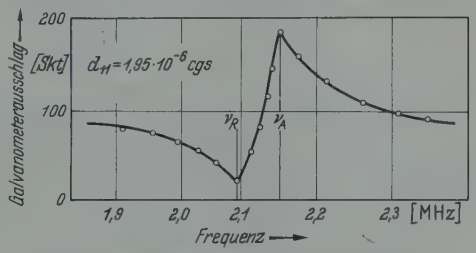


Fig. 7. Ergebnis einer „Resonanz-Antiresonanz"-Messung

Die Apparatur wurde mit Hilfe einiger Quarzplatten überprüft. Sie lieferte genau den Literaturwert. Alle Versuche, auch Platten aus polykristallinem Material anzuregen, schlugen fehl.

Quasistatische Methode. Hier mußte wegen der vorhandenen Leitfähigkeit der Selenkristalle ein neues Verfahren entwickelt werden. Eine rein statische Messung des reziproken Piezoeffekts ist im Prinzip möglich, wenn an den Kristall eine Gleichspannung angelegt und die dadurch verursachte Längenänderung gemessen wird. Um zu meßbaren Längenänderungen zu kommen, müßte die Spannung am Kristall aber so

hoch gewählt werden, daß die Strombelastung sofort zur Zerstörung des Kristalls führen würde. Diese Schwierigkeit wurde durch Anlegen einer Gleichspannungsimpulsfolge umgangen. Die Messung basiert auf der Gleichung $y_y = -d_{11} E_x$ (y_y = relative Längenänderung in y-Richtung,

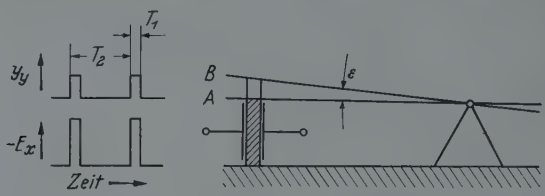


Fig. 8. Vorrichtung zur quasistatischen Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten (schematisch)

E_x = Feldstärke in x-Richtung). Der Kristall steht während der Messung hochkant auf einer festen Unterlage. Bei entsprechender Polung erfährt der Kristall je Impuls eine Längenzunahme, durch die der Balken einer kleinen Schaukel von der Stellung A in die Stellung B gedreht wird (Fig. 8). Da die Schwingungsdauer der Schaukel sehr groß gegen die Zeit zwischen zwei Impulsen ist, vermag die Schaukel dem schnellen

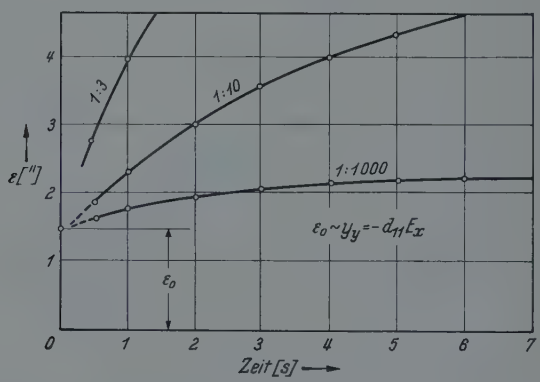


Fig. 9. Ausdehnung eines Kristalls infolge einer angelegten Rechteckspannung. Kurvenparameter ist das Verhältnis T_1/T_2

Wechsel der Längenänderung nicht zu folgen; sie wird deshalb in der Stellung B verbleiben. Die daraus resultierende kleine Winkeländerung ε wird optisch gemessen.

Meßergebnisse. Mit zwei verschiedenen Prüflingen wurden mehrere Meßreihen aufgenommen. Ein solcher Versuch ist in Fig. 9 wiedergegeben. Man ersieht aus dem Kurvenverlauf, daß ε mit wachsender Zeit zunimmt. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der Kristall durch die zugeführte elektrische Leistung erwärmt wird und somit eine thermische Ausdehnung erfährt. Die Kurven verlaufen je nach dem Verhältnis „Impulsdauer T_1" zu „Impulsabstand T_2" verschieden steil.

Charakteristisch ist jedoch, daß sich alle Kurven zur Zeit des Einschaltens in einem Punkt treffen. Der diesem Punkt entsprechende Winkel ε_0 ist auf die piezoelektrische Ausdehnung zurückzuführen, während die weitere Winkelzunahme mit der Zeit durch die thermische Ausdehnung verursacht wird. Die Richtigkeit dieser Auffassung läßt sich dadurch beweisen, daß dem Kristall die gleiche elektrische Leistung durch Anlegen einer Gleichspannung angeboten wird, wobei die Spannung um den Faktor $(T_1/T_2)^{\frac{1}{2}}$ kleiner ist, so daß hier die piezoelektrische Ausdehnung praktisch verschwindet. Man erhält die gleichen Kurvenformen wie oben, nur daß jetzt der Schnittpunkt in den Koordinatennullpunkt verschoben wird. Die auf die Zeit $t = 0$ extrapolierten Winkel ε_0 wachsen linear mit der Spannung. Dieses Versuchsergebnis schließt einen Gedanken an eine elektrostriktiv verursachte Längenänderung aus, da dieser Effekt bekanntlich quadratisch mit der Feldstärke wachsen müßte.

Die so gewonnenen Werte für d_{11} stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach dem dynamischen Verfahren erzielten überein. Durch diese quasistatische Methode sollte vor allem der Beweis erbracht werden, daß bei Seleneinkristallen auch außerhalb des Resonanzfalles eine relative Längenänderung auftritt und meßbar gemacht werden kann.

Herrn E. Falkenthal in Berlin-Steglitz sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[*1*] Bock, W.: Diss. Göttingen 1925. — [*2*] Boer, F. de: Philips Res. Rep. **2**, 352 (1947). — [*3*] Brown, F.C.: Phys. Rev. (2) **4**, 88 (1914). — [*4*] Cady, W.G.: Proc. Inst. Radio Engrs., N. Y. **10**, 83 (1922). — [*5*] Gobrecht, H., u. H. Hamisch: Akustica (im Druck). — [*6*] Henkels, H.W.: J. Appl. Phys. **22**, 916 (1951). — [*7*] Müller, T.: Sitzgsber. physik. med. Soz. Erlangen **70**, 7 (1938). — [*8*] Nijland, L.M.: Philips Res. Rep. **9**, 259 (1954). — [*9*] Plessner, K.W.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 671 (1951). — [*10*] Schmidt, H.: Akust. Beih. H 2, AB 83, 1952. — [*11*] Voigt, W.: Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: B.G. Teubner 1910.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 218—232 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Zur Feldstärkeabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Seleneinkristallen

Von

H. Gobrecht und H. Hamisch

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Januar 1957)

Der Einfluß eines starken elektrischen Wechselfeldes auf einen senkrecht zur Wechselfeldrichtung fließenden Gleichstrom wird an hexagonalen Seleneinkristallblättchen untersucht. Es ergibt sich eine schnell an- und abklingende Vergrößerung der Dunkelleitfähigkeit, die als Feldanregung bezeichnet wird. Dieser ist eine langsam an- und abklingende Verkleinerung der Dunkelleitfähigkeit überlagert, die als Feldauslöschung bezeichnet wird. Auch bei einem hohen Gleichfeld allein lassen sich Feldanregung und Feldauslöschung beobachten. Wird der Kristall vorher mit weißem Licht angeregt, so beschleunigt das hohe Feld das Abklingen der lichtelektrischen Leitfähigkeit. Aus diesen Versuchen wird geschlossen, daß die Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit von Seleneinkristallen durch einen Einfluß auf die Ladungsträgerkonzentration zu erklären ist.

Einleitung

Die Feldstärkeabhängigkeit der elektrischen Dunkelleitfähigkeit von Seleneinkristallen wurde bisher auf feldstärkeabhängige, innere Grenzschichtwiderstände zurückgeführt [*10*], [*8*], [*6*], [*9*]. In einer vorangehenden Arbeit [*2*] wurde gefunden, daß ein starkes elektrisches Wechselfeld einen Gleichstrom, welcher senkrecht zum Wechselfeld fließt, vergrößert. Diese Vergrößerung des Gleichstromes wird am einfachsten und zwanglos durch eine Vergrößerung der Ladungsträgerkonzentration erklärt, welche durch das elektrische Wechselfeld entstehen soll, und zwar als Volumeneffekt ohne Annahme innerer Grenzschichtwiderstände. Wenn diese Erklärung richtig ist, sollte ganz allgemein gelten, daß jedes hohe elektrische Feld, also nicht nur ein Wechselfeld, die Ladungsträgerkonzentration im Selen erhöht. Dann würde auch für die gewöhnliche Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit diese Erklärung gelten können, an Stelle derjenigen, bei welcher die inneren Grenzschichten verantwortlich sind. Auf Grund der folgenden Untersuchungen wird diese Auffassung als gesichert angesehen. Im Teil A wird der in der vorangehenden Arbeit [*2*] gefundene Wechselfeldeinfluß und im Teil B der Einfluß eines hohen Gleichfeldes allein untersucht.

A. Der Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes auf die Leitfähigkeit senkrecht zur Wechselfeldrichtung

Experimentelle Einzelheiten

Die untersuchten Kristallblättchen* sind an den Enden mit aufgedampften Kontakten versehen, so daß der Gleichstrom in der Blättchen-

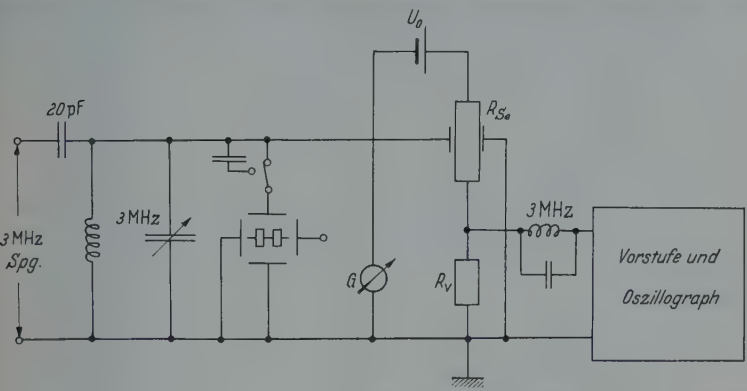


Fig. 1. Schaltung für die Messung des Wechselfeldeinflusses auf die Leitfähigkeit quer zum Wechselfeld

ebene in y- oder z-Richtung fließt. Auf den großen x-Flächen sind in etwa 1 mm Abstand von den Gleichstromkontakten isolierte Elektroden angebracht (Fig. 1). An diese wird eine 3 MHz-Wechselspannung angelegt. Zur Aussiebung niederfrequenter Störspannungen ist parallel dazu ein auf 3 MHz abgestimmter Kreis gelegt. Um die Messungen bis zu Wechselfeldstärken von 50 kV/cm ausdehnen zu können, ohne den Kristall während einer Messung um mehr als etwa 3° C zu erwärmen, wird die Meßzeit auf 10^{-3} sec begrenzt. Die Messung der angelegten Wechselspannung und die Messung der gleichzeitig am Selen-Kristall auftretenden Spannungsänderung im Gleichstromkreis erfolgen oszillographisch mit photographischer Registrierung. Die Zeitablenkung des Oszillographen wird kurz vor dem Hochfrequenz-Impuls ausgelöst. Ein Beispiel für eine Messung gibt Fig. 2. Aus den

Fig. 2. Messung mit einem HF-Einzelimpuls von 10^{-3} sec Dauer. Oben: Teilspannung des HF-Impulses. Unten: Gleichzeitig am Selen auftretende Spannungsänderung im Gleichstromkreis. Aus äußeren Gründen ist das obere Oszillogramm auf dem Bildschirm nach rechts verschoben

* Genauere Angaben über die Kristalle und ihre Züchtung befinden sich in der vorangehenden Arbeit [2].

beobachteten Spannungsänderungen werden die im Selen durch das Wechselfeld verursachten Leitwertänderungen ΔG berechnet.

Messungen

a) Die Zeitabhängigkeit des Wechselfeldeinflusses. Die am Kristall gemessene Spannungsänderung entspricht einer Leitwertzunahme. Über das Anklingen dieser Zunahme kann keine genauere Aussage gemacht werden. Darauf abzielende Messungen ergaben, daß die Zeitkonstante

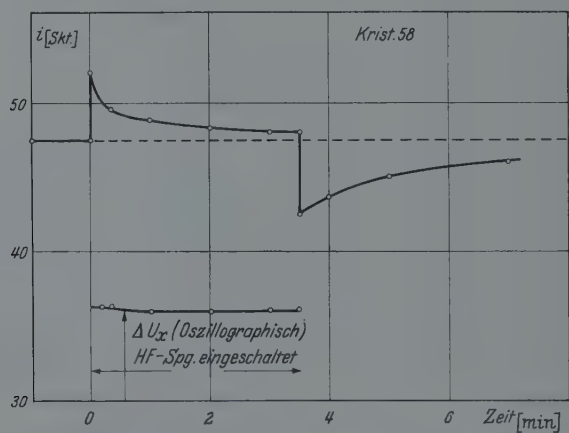


Fig. 3. Zeitabhängigkeit des Wechselfeldeinflusses. Oben: Mit dem Galvanometer G gemessene Zeitabhängigkeit des Stromes beim Anlegen einer HF-Impulsfolge. Unten: Die gleichzeitig gemessene Spannungsänderung ΔU_x am Kristall, die den positiven Einfluß angibt. $E_\sim = 10$ kV/cm

für das Anklingen dieses positiven Einflusses kleiner als 10^{-5} sec ist. Dasselbe gilt für das Abklingen, die zweite steile Flanke im Oszillogramm der Fig. 2.

Der zeitliche Verlauf der Gleichspannung am Kristall läßt erkennen, daß noch ein weiterer gegenläufiger Einfluß des Wechselfeldes überlagert ist, der eine Verkleinerung des Leitwertes bewirkt. Für diesen negativen Einfluß sind wesentlich größere An- und Abklingzeiten maßgebend. Dadurch macht er sich neben dem größeren positiven Einfluß bemerkbar. Die Gesamtzunahme des Leitwertes wird mit der Zeit während der Dauer des HF-Impulses kleiner, am Ende des Impulses bleibt nur der negative Einfluß, der nur sehr langsam abklingt. Mit dem Galvanometer kann man feststellen, daß der Ausgangswert des Leitwertes in einigen Fällen erst in einigen Minuten erreicht wird.

Folgt kurz auf einen HF-Impuls ein zweiter, so ergibt sich der positive Einfluß in derselben Größe, jedoch von dem durch den negativen Einfluß jeweils bestimmten Niveau ausgehend. Die Messung mit einer Impulsfolge läßt erkennen (Fig. 3), daß der negative Einfluß über einige

Minuten anwächst, während der positive Einfluß praktisch konstant bleibt. Der durch den Wechselstrom bedingte Temperaturanstieg wirkt dem negativen Einfluß entgegen. Im Oszillogramm merkt man schon nach wenigen Perioden das Ansteigen des negativen Einflusses nicht mehr. Im Gegensatz zu Fig. 2 verläuft daher die Spannung während des Impulses praktisch horizontal.

Die An- und Abklingzeiten des negativen Einflusses sind für die einzelnen Kristalle sehr verschieden, auch wenn man sie auf gleiche Feld-

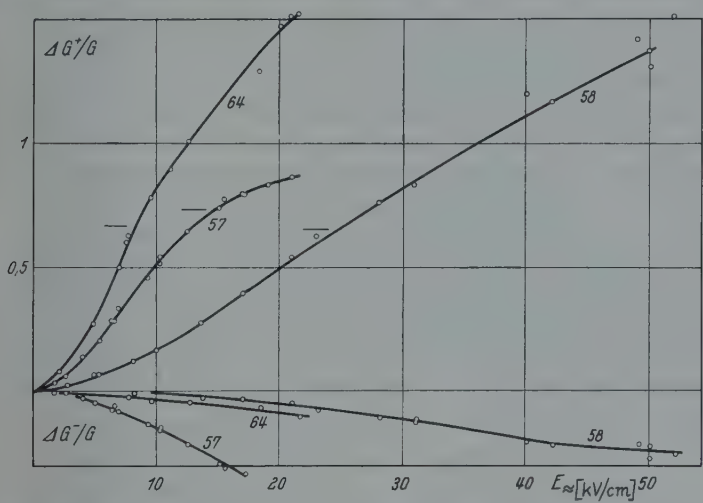


Fig. 4. Relative Leitwertänderungen, bezogen auf den ganzen Kristall, in Abhängigkeit von der Wechselfeldamplitude. Bei den Kristallen Nr. 57 und 64 fließt der Gleichstrom in y-Richtung, beim Kristall Nr. 58 in z-Richtung

stärke bezieht. In einigen Fällen ist das Abklingen schon in 10^{-2} sec merklich, mit dem Galvanometer sieht man dann nur eine Andeutung des negativen Einflusses. In anderen Fällen kann man den negativen Einfluß mit dem Galvanometer in seiner ganzen Größe erfassen.

Bei hohen Feldstärken nehmen die An- und Abklingzeiten stark zu. Es dauert dann bis zu einer Viertelstunde, bis der Ausgangswert sich wieder eingestellt hat. Dies gilt nach Anregung mit einer HF-Impulsfolge über einige Sekunden sowie nach einem einzigen Impuls von etwa 10^{-3} sec Dauer. Die lange Einstellzeit hat also offenbar nichts mit der Einstellung eines Temperaturgleichgewichtes zu tun. In Analogie zu den von den Leuchtstoffen her bekannten Erscheinungen werden der positive Wechselfeldeinfluß als Feldanregung und der negative Wechselfeldeinfluß als Feldauslöschung der Leitfähigkeit bezeichnet.

b) Die Abhängigkeit des Wechselfeldeinflusses von der Wechselfeldamplitude. In Fig. 4 sind die auf den ganzen Kristall bezogenen relativen Leitwertänderungen in Abhängigkeit von der Wechselfeldamplitude

dargestellt. Die horizontalen Striche an den Kurven geben den Grenzwert für den Fall an, daß die Leitfähigkeitsänderungen auf den Mittelbereich des Kristalls, nämlich unter den Wechselspannungselektroden, beschränkt bleiben. Für die Bestimmung dieses Grenzwertes ist für den Leitwert des Mittelbereiches G_2 der Wert Unendlich angenommen worden. Die Kurven gehen weit über diesen Grenzwert hinaus. Das bedeutet, daß bei sehr hohen Feldstärken die Leitwertzunahme nicht auf den Mittelbereich unter den Wechselfeldelektroden beschränkt bleibt.

Bei der Berechnung der Feldstärke aus der angelegten Spannung kann ein systematischer Fehler bis zu 25% auftreten, da die Kapazitäten der Wechselspannungselektroden gegen den Kristall nicht genauer bekannt sind. Eine weitere Unsicherheit in der Angabe der Feldstärke ergibt sich daraus, daß die Spannungsteilung Isolierschicht—Kristall—Isolierschicht, die zunächst rein kapazitiv ist, bei sehr hohen Leitfähigkeitsänderungen in zunehmendem Maße durch den vergrößerten Parallelleitwert des Kristalles bestimmt wird. Dadurch findet eine automatische Begrenzung für die am Kristall liegende Teilwechselspannung statt. Wenn die Leitfähigkeit z. B. bei den Kristallen Nr. 57, 58 und 64 auf den 7,7- bzw. 1,5- bzw. 6fachen Wert angestiegen ist, ist diese Teilspannung am Seleneinkristall um 2% kleiner, als der rein kapazitiven Spannungsteilung entspricht. Eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit wirkt sich dann sehr stark auf die Spannungsteilung aus.

Bei kleineren Feldstärken in der Größenordnung von 1000 V/cm ergibt sich etwa eine quadratische Abhängigkeit für die auf den Mittelbereich des Kristalles bezogene positive relative Leitwertänderung $\Delta G_2^+/G_2$ als Funktion der Feldstärke. $\Delta G_2^+/G_2$ liegt in der Größenordnung von 2,5‰ bei einer Feldstärke von 300 V/cm. Der Wechselfeldeinfluß nimmt bis zu den erreichten Feldstärken von einigen 10^4 V/cm stetig zu. Genauere Angaben sind bei den hohen Feldstärken aus den oben genannten Gründen nicht möglich. Man kann annehmen, daß die Leitfähigkeit im Wechselfeldbereich bei einer Wechselfeldamplitude in der Größenordnung von 20 kV/cm etwa auf den 10fachen Wert angestiegen ist.

Das Größenverhältnis zwischen dem positiven und negativen Wechselfeldeinfluß ist bei den einzelnen Kristallen sehr verschieden. Das zeigt, daß diese beiden Einflüsse nicht direkt voneinander abhängig sind.

B. Der Einfluß eines hohen Gleichfeldes auf die Leitfähigkeit in Richtung der hohen Feldstärke

Experimentelle Einzelheiten

Um bei verhältnismäßig kleinen Spannungen zu hohen Feldstärken zu kommen, werden die Gleichstromkontakte auf den x-Flächen der Kristalle angebracht, so daß der Elektrodenabstand sehr klein ist. Die

Kristalle werden in einer halb gespaltenen Glimmerplatte gehalten, die vor dem Spalten durchbohrt wurde (Durchmesser 0,6 mm). Damit sind gegenüberliegende Elektrodenflächen gewährleistet. Der Durchmesser der konzentrisch zur Bohrung aufgedampften, kreisförmigen Ni-Schicht beträgt nur 1,5 mm, um die Parallelkapazität klein zu machen. Die Nickelschicht ist noch lichtdurchlässig, um bei einigen Messungen eine lichtelektrische Anregung vornehmen zu können. Die Leitsilberzuführung bedeckt deshalb nur einen kleinen Teil der Kontaktfläche. Um die

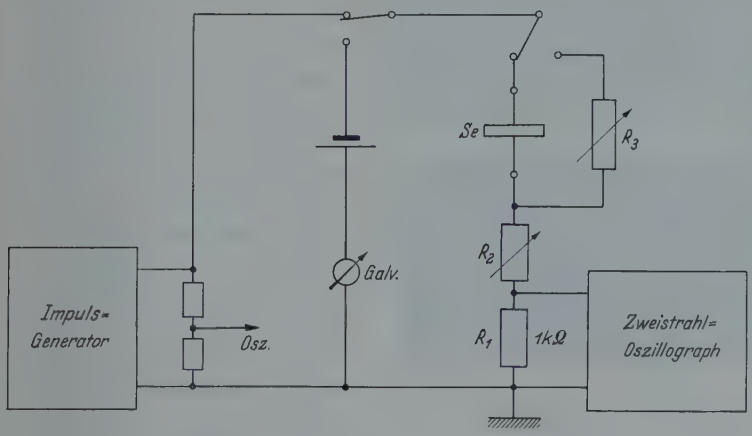


Fig. 5. Schaltung für die Messungen mit kurzen Gleichspannungsimpulsen

Zellen bei der Kontaktabnahme nicht mechanisch zu beanspruchen, sind sie auf eine feste Isolierunterlage aufgeklebt, wobei der mittlere Bereich mit dem Kristall hohl liegt. — Für Messungen bei tiefen Temperaturen wird die Zelle in ein evakuierbares Glasrohr gebracht, das in flüssige Luft getaucht wird.

Um eine störende Erwärmung der Kristalle während der Messung auszuschalten, wird mit kurzen Gleichspannungsimpulsen gearbeitet.

Die Schaltung für die Messungen mit kurzen Gleichspannungsimpulsen zeigt Fig. 5. Der Selenkristall liegt mit einem Begrenzungswiderstand R_2 und einem kleinen Widerstand R_1 in Reihe. Die an R_1 liegende Spannung wird oszillographisch gemessen. Sie ist proportional dem Strom, welcher durch den Kristall fließt. Eine definierte Teilspannung des Spannungsimpulses wird direkt an die Ablenkplatten des zweiten Systems der Kathodenstrahlröhre gelegt. Sie erscheint bei den Oszillogrammen oben im Bild. Statt des Kristalls kann ein Vergleichs-Kohlewiderstand R_3 eingeschaltet werden. Ferner kann auf eine Messung mit Batteriespannung umgeschaltet werden.

Die hier beschriebene Meßmethode entspricht nicht der beim Wechselfeldeinfluß verwendeten. Die dort gefundenen Eigenschaften des

Feldeinflusses müssen deshalb bei der Bestimmung des Gleichfeldeinflusses in anderer Form zum Ausdruck kommen. Am erfolgreichsten erwies sich die Verwendung zweier kurz aufeinanderfolgender Gleichspannungsimpulse. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß in diesem Falle der Einfluß der hohen Feldstärke auf einen dieser Feldstärke entsprechenden Gleichstrom beobachtet wird, während bei den Wechselfeldmessungen der Gleichstrom trotz der Vergrößerung durch das Wechselfeld immer noch sehr klein bleibt.

Messungen

Ein Beispiel für eine Messung mit zwei kurz aufeinanderfolgenden Rechteckimpulsen ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die Impulsdauer beträgt $3 \cdot 10^{-4}$ sec, die Feldstärke 27 kV/cm. Der vorher bestimmte Widerstand bei kleinen Feldstärken (Ausgangswiderstand) betrug 500 kΩ. Am Anfang des Impulses entspricht der Strom einem Widerstand von 170 kΩ. Der Leitwert ist auf Grund der Feldanregung stark vergrößert. Der Strom ist zum Ende des Impulses soweit abgefallen, daß er einem Widerstand von 280 kΩ entspricht. In dem zeitlichen Abfall des Stromes drückt sich die Feldauslöschung aus. Während des ersten Impulses wird noch kein Grenzwert der Auslöschung erreicht, sie setzt sich auch während des zweiten Impulses noch fort. Dies folgt eindeutig erst aus den im nächsten Absatz erwähnten Messungen der Leitfähigkeit bei geringer Feldstärke mit dem Galvanometer jeweils nach den Impulsen. Im Gegensatz zu den Wechselfeldmessungen ist hier noch ein zeitlicher Abfall der Feldanregung überlagert. Dieser macht sich dadurch bemerkbar, daß der Gesamtabfall des Leitwertes während des Impulses größer ist als der kurz nach dem Impuls bei kleiner Feldstärke gegenüber dem Ausgangsleitwert feststellbare Leitwertabfall. Der letztere entspricht der bei den Wechselfeldmessungen festgestellten Feldauslöschung.

Fig. 6. Stromverlauf für Kristall 73 (unten) beim Anlegen zweier rechteckförmiger Spannungsimpulse (oben). $E = 27$ kV/cm. Impulsdauer $= 3 \cdot 10^{-4}$ sec

Die Feldauslöschung kann wie in Teil A bei kleinen Feldstärken mit dem Galvanometer nach einem Impuls festgestellt werden. Dabei wird jedoch der tiefste Wert des Leitwertes wegen der Einstellzeit des Galvanometers nicht vollständig erfaßt. Der ungestörte Ausgangswert stellt sich nach mehreren Minuten wieder ein. Die Einstellzeit nimmt mit der Feldstärke des vorhergegangenen Impulses zu. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. — Gibt man im Abstand von einigen Sekunden mehrere Impulse auf den Kristall, so sinkt nach jedem

Impuls der Leitwert weiter ab. Die Sprünge werden jedoch immer kleiner, es wird schließlich ein Grenzwert erreicht, der bis zu 50% unter dem Ausgangswert liegen kann.

Fig. 7. Stromverlauf für Kristall 76 (unten) beim Anlegen zweier sägezahnförmiger Spannungsimpulse (oben). $R_2 = 49$ kΩ. Impulsdauer $= 3 \cdot 10^{-4}$ sec

Die der Feldanregung überlagerte Feldauslöschung kommt ferner bei einer Messung mit zwei aufeinanderfolgenden Sägezahnimpulsen zum Ausdruck. Fig. 7 gibt hierfür ein Beispiel. (Zu Beginn des Sägezahns tritt ein kleiner Spannungssprung auf, der in diesem Falle für die Markierung des Einsatzpunktes günstig ist.) In Fig. 8 sind die aus dem Oszillogramm berechneten Kennlinien eingetragen, dazu die dem Ausgangswiderstand entsprechende Gerade. Beim ersten Impuls verläuft die Kennlinie ganz oberhalb dieser Geraden. Zu Beginn des zweiten Impulses zeigt sich jedoch, daß bei kleinen Feldstärken der Widerstand wesentlich größer als der Ausgangswiderstand ist, worin sich die Feldauslöschung ausdrückt. — Die Versuche zeigen außerdem, daß eine Kennlinie stark von der Vorgeschichte abhängig ist. Wegen der Überlagerung gegenläufiger Effekte mit stark verschiedenen Zeitkonstanten spielt die Zeitdauer des Spannungsanstiegs dazu eine große Rolle.

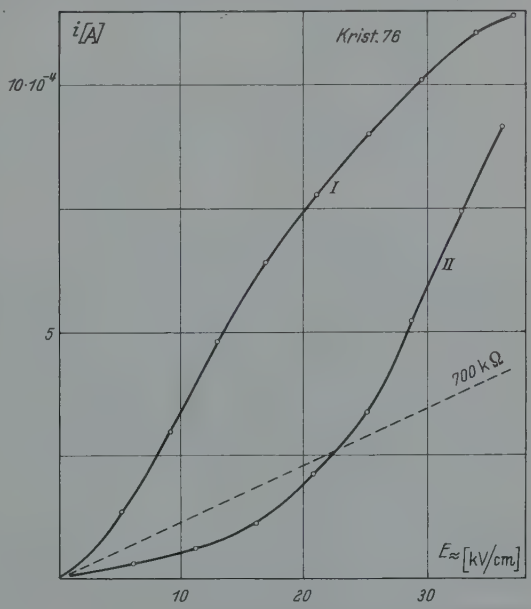


Fig. 8. Aus Fig. 7 berechnete Kennlinien. Die dem Ausgangswiderstand entsprechende Gerade ist gestrichelt eingetragen

Messungen in Verbindung mit lichtelektrischer Anregung

a) Der Einfluß der hohen Feldstärke auf das Abklingen der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. Ein Beispiel für die

Einwirkung von hohen Gleichspannungsimpulsen auf den Gleichstrom, der bei 1,6 V Spannung nach vorhergehender schwacher Belichtung fließt, zeigt Fig. 9. Die erste und dritte Kurve zeigen das Abklingen ohne Spannungsimpulse. Diese Kurven fallen praktisch zusammen. Bei der zweiten Abklingkurve wurden zwischendurch Spannungsimpulse angelegt. Der Zeitpunkt ist durch die senkrechten gestrichelten Linien angegeben, die die gleichzeitig oszillographisch festgestellte Leitwertzunahme während des Impulses andeuten sollen. Neben der zu erwartenden Auslöschung für die Dunkelleitfähigkeit lassen die Kurven auf

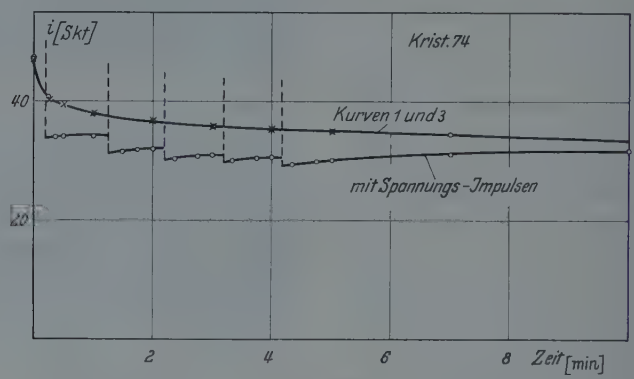


Fig. 9. Das Abklingen des Stromes bei 1,6 V nach Belichtung. Kristall 74. Kurve 1: o, ungestört. Kurve 2: o, mit Spannungsimpulsen. Kurve 3: x, wieder ungestört, sie fällt mit 1 zusammen

eine Beschleunigung des Abklingens des lichtelektrischen Leitwertanteiles durch die ersten Impulse schließen. Nimmt man das Gegenteil an, daß der lichtelektrische Anteil durch die Impulse unbeeinflußt bleibt, dann würde für die Auslöschung der Dunkelleitfähigkeit folgen, daß deren Abklingen nach dem ersten Impuls wesentlich schneller erfolgt als nach den letzten Impulsen; ferner würde folgen, daß nach dem zweiten Impuls der Dunkelleitwert des Kristalls noch höher liegt als nach dem ersten. Das wäre im Widerspruch zu den Feststellungen bei allen Kristallen, bei denen der Einfluß der Spannungsimpulse auf die Dunkelleitfähigkeit allein untersucht wurde.

Durch erneute Belichtung kann, wie Kurve 3 zeigt, der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden. Die dritte Abklingkurve fällt auch mit der ersten zusammen, wenn die erneute Belichtung kurz nach dem letzten Impuls erfolgt.

b) Der Einfluß der hohen Feldstärke auf das Abklingen der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei −180° C. Die an Kristall 71 durchgeführten Messungen werden mit Hilfe der Fig. 10 erläutert.

Hier ist der mit einem Galvanometer gemessene Strom bei 1,6 V in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Kurve beginnt mit dem

Dunkelwert bei Zimmertemperatur. Bei der Abkühlung in flüssiger Luft fällt der Strom schnell auf einen Wert unter 10^{-9} Amp. (Bei höheren Spannungen steigt der Strom mit der Zeit.) Der folgende Stromanstieg — als nicht genau erfaßter Verlauf gestrichelt eingezeichnet — wurde durch Anregung mit weißem Licht bewirkt. Nach Aufhören der Anregung klingt der Strom nur sehr langsam ab. Die lichtelektrische Leitfähigkeit überwiegt bei dieser Temperatur um mehrere Größenordnungen die Dunkelleitfähigkeit, der Einfluß einer hohen elektrischen Feldstärke

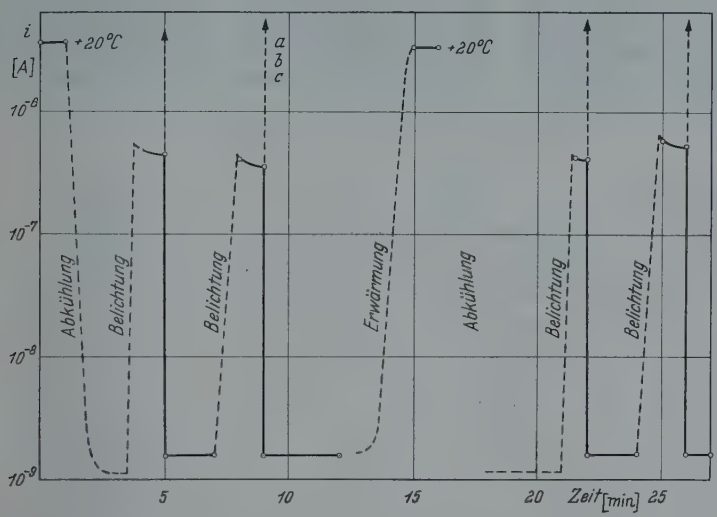


Fig. 10. Der Strom in Abhängigkeit von der Zeit. An den durch senkrechte gestrichelte Linien mit Pfeilspitze gekennzeichneten Zeitpunkten wurden sägezahnförmige Spannungsimpulse auf den Kristall gegeben. Impulsdauer $= 3 \cdot 10^{-3}$ sec. Maximale Feldstärke = 33 kV/cm. Kristall 71. *a*, *b*, *c* siehe Fig. 11 und 12

auf erstere muß deshalb in diesem Falle klarer zum Ausdruck kommen als bei Zimmertemperatur. An den durch senkrechte gestrichelte Linien mit Pfeilspitze gekennzeichneten Zeitpunkten wurden sägezahnförmige Spannungsimpulse auf den Kristall gegeben. Die Dauer betrug $3 \cdot 10^{-3}$ sec, die maximale Feldstärke betrug 33 kV/cm. Der Strom ist nach diesen Impulsen jeweils um mehr als 2 Zehnerpotenzen herabgesetzt; er ist aber noch größer als der Dunkelstrom. Die lichtelektrische Leitfähigkeit wird also durch einen Spannungsimpuls fast vollständig ausgelöscht. Die Anregung durch Belichtung und Auslöschung durch einen Spannungsimpuls lassen sich beliebig oft wiederholen.

Die Vorgänge während eines Impulses wurden wieder oszillographisch beobachtet. Die Fig. 11 zeigt als Beispiel den Stromverlauf während dreier Impulse, die im Abstand von etwa 5 sec nach vorhergehender einmaliger Anregung durch Licht auf den Kristall gegeben wurden. In

Fig. 12 sind die daraus berechneten Kennlinien eingetragen, außerdem eine Gerade, die dem Widerstand R_{hell} vor der Auslöschung entspricht. Beim ersten Impuls läuft die Kennlinie weit oberhalb der Geraden für R_{hell}, der Leitwert steigt etwa auf das 10fache des Anfangsleitwertes.

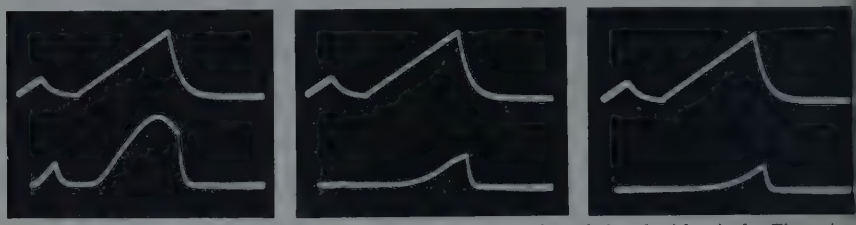


Fig. 11. Der Stromverlauf (unten in den Figuren) während dreier Sägezahnimpulse (oben in den Figuren), die im Abstand von etwa 5 sec nach Belichtung auf den Kristall gegeben wurden. $R_2 = 106$ kΩ. Kristall 71. Zeitliche Reihenfolge von links nach rechts

Diese starke Leitwertzunahme kann nicht allein auf Grund der Tatsache erklärt werden, daß die Auslöschung der lichtelektrischen Leitfähigkeit über eine Anhebung der Elektronen aus den Haftstellen in das Leitungsband vor sich geht. Dieser Vorgang wird stark überdeckt durch einen anderen Vorgang, der beim zweiten und dritten Impuls stark in Erscheinung tritt.

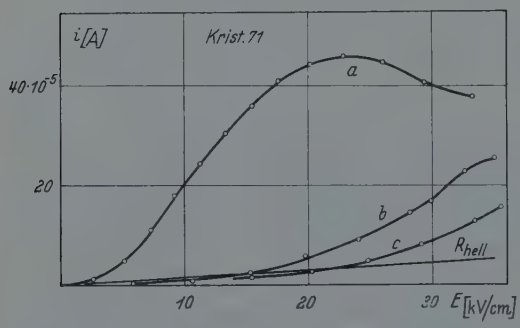


Fig. 12. Die aus Fig. 11 berechneten Kennlinien. Dünn eingetragen ist die dem Widerstand R_{hell} vor der Auslöschung entsprechende Gerade (4,5 MΩ)

Der nach dem ersten Impuls vorhandene Leitwert für kleine Feldstärken — gemessen mit dem Galvanometer — ergibt eine Widerstandsgerade, die in Fig. 12 von der Abszisse nicht zu unterscheiden ist. Mit diesem geringen Anfangsleitwert startet die zweite Kennlinie. Trotzdem wird aber am Ende dieses Impulses fast derselbe Leitwert erreicht wie am Ende des ersten Impulses. Das ist etwa das 1000fache des Anfangsleitwertes. Hier zeigt sich eine außerordentliche starke Feldanregung der Dunkelleitfähigkeit. Für deren Verständnis gibt das Folgende einen Hinweis.

Die zweite Kennlinie verläuft flacher als die erste, die dritte flacher als die zweite. In derselben Reihenfolge nimmt auch der Leitwert am Anfang jeder Kennlinie ab. Wird nach Abkühlung auf −180° C ein Impuls auf den Kristall gegeben, ohne ihn vorher durch Licht anzuregen, so findet ebenfalls eine Anregung der Dunkelleitfähigkeit statt,

die jedoch weit unterhalb der des dritten Impulses in Fig. 11 liegt, entsprechend einem wesentlich kleineren Anfangsleitwert. Die Feldanregung nimmt also mit der anfangs vorhandenen Ladungsträgerzahl zu. Diese Eigenschaft spricht für einen Stoßanregungsmechanismus.

Bei der Untersuchung eines anderen Kristalles vierfacher Dicke ergaben sich qualitativ die gleichen Erscheinungen. Wegen der geringeren Feldstärke war die Auslöschung der lichtelektrischen Leitfähigkeit nicht ganz so vollständig.

C. Diskussion

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die lichtelektrische Leitfähigkeit läßt sich am einfachsten verstehen. Unter dem Leitungsband befindliche Haftstellen werden durch die Belichtung auf dem Wege über Anregung in das Leitungsband allmählich gefüllt. Im Valenzband nimmt im gleichen Maße die Zahl der Elektronenlöcher zu, und damit die Leitfähigkeit. Nach Beendigung der Belichtung bleibt diese angeregte Leitfähigkeit bei $-180°$ C fast ungeändert, die thermische Energie reicht nicht aus, um die Elektronen schnell aus den Haftstellen zu befreien. Bei Zimmertemperatur werden die Haftstellen durch die thermische Energie zum größten Teil in wenigen Sekunden geleert, vollständig beendet ist der Prozeß jedoch nach mehreren Stunden noch nicht. Beim Anlegen eines starken elektrischen Feldes erhalten die in Haftstellen befindlichen Elektronen eine ausreichende Energie — vermutlich durch Stoßanregung —, daß sie ins Leitungsband angehoben werden können. Dieser Vorgang steht in Konkurrenz mit der thermischen Entleerung der Haftstellen. Bei $-180°$ C erfolgt sie zum größten Teil durch das elektrische Feld.

Die Dunkelleitfähigkeit des Selens ergibt sich durch thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in Akzeptorenterme dicht über diesem Band. Hat die Auslöschung lichtelektrischer Leitfähigkeit durch ein hohes elektrisches Feld gezeigt, daß das Feld Übergänge aus Haftstellen in das Leitungsband bewirken kann, dann kann man auch annehmen, daß energetisch entsprechende Übergänge vom Valenzband in Akzeptorenterme durch das Feld bewirkt werden können. Die Feldanregung der Dunkelleitfähigkeit bei $-180°$ C läßt sich so ohne weiteres verstehen. — In der Tatsache, daß die Feldanregung für einen bestimmten Kristall von der Ausgangsleitfähigkeit abhängt, wurde ein Hinweis für Stoßanregung gesehen. Hat jedes anfangs vorhandene Defektelektron am Ende des Impulses die gleiche Ladungsträgerzahl erzeugt, dann sollte $\Delta G/G$ als Funktion des Ausgangsleitwertes konstant sein. Obgleich diese Abhängigkeit nicht systematisch untersucht wurde, läßt sich sagen, daß dieses Verhältnis mit zunehmendem Anfangsleitwert G

stark abnimmt. (Ein konstanter Anfangsbereich ist nicht ausgeschlossen.) In diesem Verhalten drückt sich eine Begrenzung der Feldanregung aus, die durch mit der Besetzung der Akzeptorenterme zunehmende Rekombination und durch die endliche Anzahl der Terme bedingt ist. Eine solche Begrenzung ist auch die Voraussetzung dafür, daß sich die Feldstärke und die Temperatur in ihrer Wirkung gegenseitig Konkurrenz machen. Diese Konkurrenz wird in allen Arbeiten festgestellt, die sich mit der Feldstärkeabhängigkeit des Selenwiderstandes bei verschiedenen Temperaturen befassen [*8*], [*10*], [*6*]. Sie zeigt sich auch in dieser Arbeit in dem Vergleich der Feldanregung bei $-180°$ C und bei Zimmertemperatur.

Für eine Erklärung der Feldwirkungen bei Zimmertemperatur reichen die bisherigen Annahmen nicht aus. Eine Komplikation bringt die hier stark in Erscheinung tretende Feldauslöschung der Dunkelleitfähigkeit, die sich der Anregung überlagert. Der auslöschende Einfluß der Feldstärke ist dem der Temperatur entgegengesetzt. Der experimentelle Befund läßt zunächst auf Terme schließen, bezüglich deren Besetzung das thermische Gleichgewicht sich nur sehr langsam einstellt. Durch das Feld muß aber eine schnelle Störung dieses Gleichgewichtes zu geringerer Besetzung hin möglich sein. Ferner muß man entgegen der bisherigen Auffassung die Annahme fallen lassen, daß oberhalb $-40°$ C alle Terme über dem Valenzband vollständig besetzt sind, um Spielraum für eine Feldanregung der Dunkelleitfähigkeit zu bekommen.

Die Vorstellung von den oberhalb $-40°$ C vollständig dissoziierten Störstellen wurde aus Hall-Effektmessungen [*10*], [*9*] sowie Thermospannungsmessungen [*10*], [*5*] in Abhängigkeit von der Temperatur abgeleitet. Die bei Zimmertemperatur sich ergebende sehr geringe Beweglichkeit und ihre Zunahme mit der Temperatur führten zur Annahme von inneren Grenzschichten geringerer Leitfähigkeit. Einen weiteren Hinweis auf innere Grenzschichten sieht man in der Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit sowie in der Zunahme des Leitwertes mit der Frequenz im Hochfrequenzbereich, die als kapazitive Überbrückung der Grenzschichtwiderstände erklärt wird [*7*], [*3*]. Das Bild erscheint abgerundet. Dagegen ist jedoch folgendes zu sagen:

1. Bei einem polykristallinen Leiter mit gutleitenden Kristalliten und schlecht leitenden Grenzschichten läßt sich aus der Hall-Spannung keine Angabe über die Beweglichkeit machen [*12*] und damit auch keine Angabe über die Ladungsträgerkonzentration durch Hinzuziehen der Leitfähigkeit. Das läßt sich kurz so begründen: Die Hall-Spannung ist proportional der Geschwindigkeit der bewegten Ladungsträger, also dem Produkt Ev (E = Feldstärke, v = Beweglichkeit). Im homogenen Kristall ist E bekannt, im polykristallinen Kristall mit den obigen Eigenschaften kommt die Feldstärke als weitere Unbekannte hinzu. Man kann

sich zwar überlegen, daß die gemessene Hall-Spannung praktisch durch die Anteile der Kristallite bestimmt wird, eine Berechnung der Beweglichkeit ist jedoch nicht möglich.

2. Zur Frequenzabhängigkeit des Leitwertes von Seleneinkristallen geben HENKELS und MACZUK [7] folgendes Beispiel: Bei 200 MHz beträgt der spezifische Widerstand parallel zur c-Achse $5 \cdot 10^3\,\Omega$ cm, senkrecht dazu $1{,}5 \cdot 10^4\,\Omega$ cm. Die entsprechenden Gleichstromwerte sind beide um den Faktor 100 größer. Aus diesen Werten läßt sich in Anlehnung an die Maxwell-Wagnersche Theorie des Zweischichten-Kondensators abschätzen, bei welcher Frequenz der Grenzwert für hohe Frequenzen (etwa 200 MHz) zur Hälfte erreicht sein sollte, wenn hochohmige Grenzschichten für den Frequenzgang verantwortlich sein sollen [1]. In diese Abschätzung geht das Verhältnis der Kristallitdicke D zur Grenzschichtdicke d ein. Nimmt man $D/d = 10$ an, so liegt die Frequenz, bei der der 50fache Gleichstromleitwert erreicht sein sollte, bei Messungen mit zur c-Achse paralleler Feldrichtung bei 5 MHz und für die dazu senkrechte Feldrichtung bei 2,3 MHz. Eine derartige starke Frequenzabhängigkeit ist in diesem Frequenzbereich bei Einkristallen bisher nicht beobachtet worden. Für größere D/d-Werte liegen diese Werte noch tiefer.

3. Die Feldstärkeabhängigkeit läßt sich ohne Annahme innerer Grenzschichten erklären, und zwar durch einen Einfluß des Feldes auf die Ladungsträgerkonzentration, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde.

Läßt man die Annahme innerer Grenzschichten fallen, so ist für den bei hohen Frequenzen gefundenen Frequenzgang des Leitwertes eine andere Erklärung zu geben. Hier sei eine Diskussionsbemerkung von SCHOTTKY [11] angeführt, wonach das Hochfrequenzverhalten prinzipiell im Rahmen einer Störband- bzw. Tunnelleitungstheorie deutbar wäre. Eine Erweiterung des Dunkelleitungsmechanismus in dieser Richtung hätte weiter zur Folge, daß wegen der dann gemischten Leitung des Selens auf Grund der Hall- und Thermospannungsmessungen keine Aussagen über die Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration möglich sind. Die bei der üblichen Auswertung erhaltenen unbefriedigenden Ergebnisse würden auf diese Weise ebenfalls verständlich werden. Auch die in dieser Arbeit gefundene Feldauslöschung der Dunkelleitfähigkeit weist auf bisher unbekannte Eigenschaften des Mechanismus der Dunkelleitung hin. Es wäre denkbar, daß deren Erklärung in derselben Richtung wie die der Frequenzabhängigkeit zu suchen ist.

Die geschilderten Untersuchungen an Einkristallen sind auch für den Leitungsmechanismus von polykristallinem Selen von Bedeutung, denn der in der vorhergehenden Arbeit [2] erwähnte Ultraschalleinfluß auf die Leitfähigkeit des polykristallinen Selens ist mit großer Wahrscheinlichkeit genau so zu erklären wie bei den Einkristallen: 1. Die Kurvenform

der Oszillogramme bei modulierter Schallwelle stimmt mit der bei den Einkristallen gefundenen überein und läßt auch beim polykristallinen Material auf eine Überlagerung zweier entgegengesetzter Einflüsse schließen. 2. Der Ultraschall beschleunigt das Abklingen der Leitfähigkeit nach Belichtung. 3. Es ließ sich die Abhängigkeit des Ultraschalleinflusses von der Leitfähigkeit der Proben zwanglos durch Annahme eines Wechselfeldeinflusses erklären, wobei die Wechselspannung durch den Piezoeffekt erzeugt wird.

Hiernach kann man annehmen, daß eine eingehendere Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit und eines Wechselfeldeinflusses beim polykristallinen Selen von Interesse sein wird. Von Henninger [*4*] wurde die Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit bis zu Feldstärken von 40 kV/cm schon gemessen. Er stellt eine starke Konkurrenz zwischen Feldstärke und Temperatur fest. Es wäre denkbar, daß die von ihm gegebene Erklärung der Feldstärkeabhängigkeit durch Grenzschichtwiderstände nur zum Teil zutrifft, daß daneben Anregungserscheinungen wie bei den Einkristallen auftreten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Literatur

[*1*] Gobrecht, H., u. H. Hamisch: Z. Physik **136**, 234 (1953). — [*2*] Gobrecht, H., H. Hamisch u. A. Tausend: Z. Physik **148**, 209 (1957). — [*3*] Gudden, B., u. H. Dauber: Fiatberichte, Joos, Physik der festen Körper II. — [*4*] Henninger, F. P.: Ann. d. Phys. (5) **31**, 337 (1938). — [*5*] Henkels, H. W.: Phys. Rev. (2) **77**, 734 (1950). — [*6*] Henkels, H. W.: J. Appl. Phys. **22**, 916 (1951). — [*7*] Henkels, H. W., and J. Maczuk: Phys. Rev. **91**, 1562 (1953). — [*8*] Müller, T.: Sitzgsber. Phys. u. Med. Soc. Erlangen **70**, 7 (1938). — [*9*] Nijland, L. M.: Phlips Res. Rep. **9**, 259 (1954). — [*10*] Plessner, K. W.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **64**, 671 (1951). — [*11*] Schottky, W.: Halbleiterprobleme II, S. 75. 1955. — [*12*] Volger, J.: Phys. Rev. **79**, 1023 (1950).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 233—235 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Eine Bemerkung zur Häufigkeit der durch μ-Mesonen katalysierten Kernprozesse in flüssigem Wasserstoff

Von

H. Marschall und Th. Schmidt

(Eingegangen am 11. Februar 1957)

Die in der Blasenkammer nachgewiesene Katalyse der Reaktion $p + d \rightarrow He^3 + 5{,}4$ MeV gestattet den Schluß auf eine starke Bevorzugung der Bildung von (pd)-Mesonenmolekülen gegenüber der Bildung von (pp)-Mesonenmolekülen. Eine Deutung dieses Befundes wird zur Diskussion gestellt.

Vor kurzem ist durch Alvarez und seine Mitarbeiter die Katalysierung der Reaktion $p + d \rightarrow He^3 + 5{,}4$ MeV durch μ-Mesonen entdeckt worden[1]. Der bekannte Zerfall $\mu^- \rightarrow e^- + 2\nu$ zeigt sich in der Wilson-Kammer durch die vom Ende der μ-Mesonenspur ausgehende Elektronenspur. Neben diesen Spuren fanden die Autoren in einer mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Blasenkammer Fälle, bei denen an Stelle der Elektronenspur eine μ-Mesonenspur auftrat, welche einer Mesonenenergie von 5,4 MeV entsprach. Diese Energie ist gleich der bei der oben genannten Reaktion frei werdenden Energie. Die Autoren nehmen daher an, daß mit Hilfe des zur Ruhe gekommenen μ-Mesons ein $(pd)\mu$-Molekül gebildet wird. Man kann sich leicht überzeugen, daß das $(pd)\mu$-Molekül ein im Verhältnis $m_\mu : m_e = 210$ verkleinertes Abbild des gewöhnlichen H_2^+-Moleküls ist, so daß der Ablauf der obengenannten Reaktion ermöglicht wird. Die auftretende Bildung von $(pp)\mu$-Molekülen führt über den Zerfall des Mesons zu Elektronenspuren. Daher wäre zu erwarten, daß die Elektronenspuren etwa 7000mal häufiger sind, entsprechend dem Isotopenverhältnis des natürlichen Wasserstoffes. Das Experiment zeigt jedoch ein Verhältnis 150:1. Auf den daraus folgenden Schluß, daß die Bildung von $(pd)\mu$ viel wahrscheinlicher als die von $(pp)\mu$ ist, weisen die Verfasser bereits hin.

Darüber hinaus ist das genannte Häufigkeitsverhältnis auch für die d-Konzentrationen $\frac{1}{3}$% und etwa 5% gemessen worden. Das Experiment zeigt jedoch nicht den nach der erwähnten einfachen Vorstellung zu erwartenden starken Anstieg der Häufigkeit der $(pd)\mu$-Bildung. Diese Schwierigkeit läßt sich durch die Annahme beheben, daß nur ein kleiner Teil der gebildeten $(pd)\mu$-Moleküle die bei der Kernreaktion freigesetzte

[1] Alvarez, L. W., H. Bradner, F. S.. Crawford jr., J. A. Crawford, P. Falk-Vairant, M. L. Good, J. D. Gow, A. H. Rosenfeld, F. Solmitz, M. L. Stevenson, H. K.. Ticho u. R. D. Tripp: Bericht UCRL-3620 des Radiation Laboratory Berkeley, California (10. Dez. 1956).

Energie von 5,4 MeV in der Art einer inneren Umwandlung auf das Meson übertragen, der überwiegende Teil jedoch diese Energie in Form eines γ-Quants abstrahlt. Eine einfache Abschätzung an Hand der allerdings noch ungenauen experimentellen Daten führt zu dem Ergebnis, daß bei nur etwa 3% der $(pd)\mu$-Moleküle die Reaktionsenergie von 5,4 MeV auf das Meson übertragen wird. Infolge dieser geringen Konversion muß dann die Bildung von $(pd)\mu$ sogar etwa 2000mal wahrscheinlicher sein als die Bildung von $(pp)\mu$. Bei dieser Abschätzung ist angenommen, daß das Meson bei dem gebildeten He^3-Kern bleibt und dort zerfällt. Die erhaltene Konversionsrate erscheint nach einer theoretischen Abschätzung nicht unvernünftig.

Es bleibt das Problem der großen Bevorzugung der Bildung von $(pd)\mu$ gegenüber $(pp)\mu$. Hierfür möchten wir folgende Deutung vorschlagen. Den Prozeß der Molekülbildung wird man sich so vorstellen, daß das langsam gewordene Meson zunächst von einem Proton oder Deuteron unter Bildung eines μ-Atoms eingefangen wird; die frei werdenden Bindungsenergien betragen 2550 eV bei dem $(p)\mu$-Atom und 2690 eV bei $(d)\mu$-Atom. Dieser kleine Unterschied kann kaum zu einer wesentlichen Bevorzugung des $(d)\mu$ führen. Im natürlichen Wasserstoff ist demgemäß die Zahl der gebildeten $(d)\mu$-Atome zu vernachlässigen. Das Atom $(p)\mu$ hat ähnlich wie ein Neutron eine relativ große freie Weglänge und wird sich dann mit einem p- oder d-Kern zu einen $(pp)\mu$- oder $(pd)\mu$-Molekül verbinden. Die Bindungsenergien im Grundzustand ergeben sich zu 220 eV bei (pp) und 255 eV bei (pd). Die Zahlenwerte sind mit Hilfe des umgerechneten und durch eine Morsepotentialfunktion angenäherten H^+-Potentials gewonnen. Auch dieser kleine Energieunterschied kann die Bildung des $(pd)\mu$-Moleküls nicht merklich bevorzugen.

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Moleküle besteht jedoch in der Lage der ersten angeregten Schwingungszustände. Mit Hilfe der Morseschen Näherung ergibt sich, daß bei $(pd)\mu$ der erste angeregte Zustand reell ist und eine Bindungsenergie von einigen eV hat, wohingegen er bei $(pp)\mu$ virtuell ist. Bei der Annäherung von $(p)\mu$ an d kann sich nun unter Abgabe der mit der normalen Elektronenenergie vergleichbaren geringen Bindungsenergie leicht ein stabiles $(pd)\mu$ bilden. Diese Möglichkeit entfällt bei der Bildung von $(pp)\mu$. Unabhängig hiervon wird zusätzlich der Übergang in angeregten und Grundzustand des $(pd)\mu$ eine größere Wahrscheinlichkeit haben, als der Übergang in den Grundzustand bei $(pp)\mu$, weil nur im ersten Fall ein Dipolmoment vorhanden ist. Diese Aussage ist unabhängig davon, ob die Energie abgestrahlt oder an die Elektronen übertragen wird.

Gegen die Benutzung der Morseschen Näherung lassen sich, auch abgesehen von der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung, zwei

Einwände erheben. Einmal ist das Morse-Potential nur eine wenn auch gute Annäherung an das wirkliche Potential. Zum anderen bedarf die allgemein benutzte quadratische Energieformel der Morse-Näherung in unserem Fall einer genaueren Überprüfung[2]. Eine Abschätzung der Fehler ergibt, daß das erste angeregte Schwingungsniveau des $(pd)\mu$ eine Bindungsenergie von einigen eV hat oder schlimmstenfalls dicht über $E=0$ liegt. Das erste angeregte Niveau des $(pp)\mu$ liegt immer höher als dasjenige des $(pd)\mu$, jedoch können wir nicht mit Sicherheit ausschließen, daß *beide* Niveaus stabil sind. In diesem Fall könnte nur eine genauere Diskussion den Einfluß des ersten der beiden obengenannten Faktoren auf die Häufigkeitsverteilung entscheiden. Eine wesentliche Bedeutung könnte auch die für beide Moleküle unterschiedliche Lage der Rotationsniveaus haben, die bereits für die niedrigsten Rotationsquantenzahlen in der Umgebung von $E=0$ liegen.

Zu einer besseren Begründung der vorgeschlagenen Deutung wären Versuche über die Häufigkeit der bereits festgestellten Reaktion $d+d \rightarrow H^3+p$ in stärker an Deuterium angereichertem Wasserstoff wünschenswert. Hierbei würde sich wahrscheinlich auch der Einfluß der Lage des angezeigten Niveaus von dem des Dipolmomentes auf die Bevorzugung des $(pd)\mu$ und $(dd)\mu$ getrennt bestimmen lassen.

---

[2] Ter Haar: Phys. Rev. **70**, 222 (1946). — Morse Fisk and Schiff. Phys. Rev. **50**, 748 (1936).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 236—241 (1957)

Aus der Abteilung für Theoretische Physik, Universität Alberta, Edmonton, Canada

Zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten kubischer Gitter

Von

G. K. Horton

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

An equation involving the temperature variations of the elastic constants of cubic metals is implicitly contained in the Bhatia model for cubic metals. This result is of interest because it is closely connected with the question of the equilibrium condition in lattice dynamics. Recent experimental results on the elastic constants and thermal expansion coefficients of copper and aluminum are compared with a formula derived from the Bhatia theory. The experimental results are not yet sufficiently accurate to permit a detailed comparison with the theory though rough agreement is found.

I. Einleitung

Es ist eine bis jetzt offen gebliebene Frage, ob die bekannte Theorie der Gitterschwingungen von Born[1], der eine von den Koordinaten der Atome allgemein abhängigen Potentialfunktion zugrunde liegt, auf die Berechnung der Verteilung der Eigenfrequenzen der Metalle anwendbar ist. Der brennende Punkt ist nämlich, wie weit man den Beitrag der Leitungselektronen zu den elastischen Eigenschaften des Gitters im Rahmen einer allgemeinen Potentialfunktion berücksichtigen kann. Abgesehen von der Zentralkraftstheorie[2], in welcher die Leitungselektronen vollkommen vernachlässigt werden und die aus diesem Grunde allein als unbefriedigend zu betrachten ist, gibt es zur Zeit zwei Möglichkeiten die Verteilung der Eigenfrequenzen kubischer Metalle zu berechnen. Man benutzt entweder die von Born und Begbie[3] stammende oben erwähnte Theorie oder man versucht nach Bhatia[4], Leibfried und Brenig[5] oder de Launey[6] die Eigenschaften der Leitungselektronen

[1] Born, M., u. K. Huang: Dynamical Theory of Crystal Lattices. 1955. In diesem Buch wird die Anwendungsmöglichkeit der Born- und Begbieschen Theorie auf Metalle ausdrücklich bestritten.

[2] Fine, P. C.: Phys. Rev. **56**, 355 (1939). — Leighton, R. B.: Rev. Mod. Phys. **20**, 165 (1948). — Bauer, E.: Phys. Rev. **92**, 58 (1953).

[3] Born, M., u. G. Begbie: Proc. Roy. Soc. Lond. **188**, 179 (1947).

[4] Bhatia, A. B.: Phys. Rev. **97**, 363 (1955). — Bhatia, A. B., u. G. K. Horton: Phys. Rev. **98**, 1715 (1955).

[5] Leibfried, G., u. W. Brenig: Z. Physik **134**, 451 (1953).

[6] Launey, J. de: J. Chem. Phys. **29**, 1975 (1953).

ausdrücklich auf ein Zentralkraft-Ionen-Modell zu imponieren. Das Modell von LEIBFRIED und BRENIG und DE LAUNEY nimmt jedoch an, daß die Leitungselektronen die Gleichgewichtslage für das Ionenpotential allein nicht beeinflussen und daher beschränken wir uns in dieser Arbeit auf das Modell von BHATIA.

Es ist wohl bekannt, daß das Problem der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Ionen des Metallgitters als eines der schwierigsten ungelösten Probleme der Physik zu betrachten ist. Der Versuch BHATIAs dieses Problem zu lösen besteht in der Annahme des Sommerfeld-Modells für die Leitungselektronen und der Berücksichtigung des, adiabatisch angenommenen, Einflusses auf die Ionenbewegung durch die Thomas-Fermi-Dirac-Methode. Für das Ionenpotential nahm er ein Zentralkraftpotential kurzer Reichweite an. Die erste räumliche Ableitung dieses Potentials ist dann nicht gleich Null zu setzen, weil die Elektronen einen entscheidenden Einfluß auf die Gleichgewichtslage der Ionen ausüben*. Daher erhält BHATIA in seiner Theorie drei atomistische Parameter, die durch die drei elastischen Konstanten der Elastizitätstheorie ausgedrückt werden können.

Die elastischen Konstanten kubischer Gitter als Funktionen der Temperatur sind seit einiger Zeit durch die Ultraschallmethode experimentell studiert worden. Weil raumzentrische Gitter in dieser Hinsicht sehr schwierig zu behandeln sind, beschränken wir uns in dieser Arbeit auf flächenzentrische Gitter, bzw. auf Kupfer und Aluminium. Die elastischen Konstanten und ihre Temperaturabhängigkeit von Kupfer, wurden sehr sorgfältig von OVERTON und GAFFNEY[7] im Temperaturbereich 0 bis 300° K gemessen, während der lineare Ausdehnungskoeffizient von NIX und MACNAIR[8] durch eine interferometrische Methode im ungefähr gleichen Temperaturbereich bestimmt worden ist. Für Aluminium wurde der lineare Ausdehnungskoeffizient von FIGGINS, JONES und RILEY[9] bestimmt, während die elastischen Konstanten von SUTTON[10] gemessen wurden. In den oben erwähnten experimentellen Arbeiten findet man gewisse Formeln für die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten, die keine theoretische Grundlage haben. Wir machen in dieser Arbeit einen ersten Versuch eine derartige Beziehung aus der Bhatiaschen Theorie abzuleiten und mit dem Experiment zu vergleichen.

* Es ist wohl bekannt, daß die Thomas-Fermi-Dirac-Methode nicht dazu ausreicht die Gleichgewichtslage zu bestimmen.

[7] GAFFNEY, J., u. W.C. OVERTON: Phys. Rev. **98**, 969 (1955).

[8] NIX, F.C., u. D. MACNAIR: Phys. Rev. **60**, 597 (1941).

[9] FIGGINS, B.F., G.O. JONES u. D.P. RILEY: Phil. Mag. **1** (8), 747 (1956).

[10] SUTTON, P.M.: Phys. Rev. **91**, 816 (1953).

II. Allgemeine Theorie

Aus der Bewegungsgleichung des zentralen Ions hat BHATIA gezeigt, daß die Frequenzen ω_i die Lösung des Eigenwertproblems

$$\left.\begin{aligned}\lambda\varrho\omega^2 = \sum_{l,m,n}\Big[\frac{4}{a^2}\Big\{\sin^2\frac{1}{2}ka(Ll+Mm+Nn)\Big\}\times\\ \times\{\delta l(l\lambda+m\mu+n\nu)+\beta\lambda\}\Big]+\frac{KL(\lambda L+\mu M+\nu N)k^2}{1+k^2/4\pi e\eta}\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

sind, mit zwei ähnlichen Gleichungen, die man durch die Vertauschung der (l, m, n), (L, M, N) und (λ, μ, ν) wie folgt erhält

$$l \rightleftharpoons m, \qquad \lambda \rightleftharpoons \mu, \qquad L \rightleftharpoons M, \tag{2}$$

$$l \rightleftharpoons n, \qquad \lambda \rightleftharpoons \nu, \qquad L \rightleftharpoons N. \tag{3}$$

Hier wird der Polarisationsvektor $\boldsymbol{e}$ durch (λ, μ, ν) und der Wellenvektor $\boldsymbol{k}$ durch (L, M, N) bezeichnet.

$$\left.\begin{aligned}(l,m,n) &= |\sqrt{3}|^{-1}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)\\ &\quad \text{für das kubische raumzentrische Gitter}\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned}&= |\sqrt{2}|^{-1}\{(\pm 1, \pm 1, 0),\ (\pm 1, 0, \pm 1),\ (0, \pm 1, \pm 1)\}\\ &\quad \text{für das kubische flächenzentrische Gitter.}\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der nächste Nachbarabstand ist a und ϱ, $(= n_0 M)$ ist die Dichte des Metalls.

$$K = e\,\eta_0^2\,(\eta_l)^{-1} = e\,n_0^2\left[\frac{h^2}{4\pi m e}\left(\frac{\pi}{3n_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 0{,}33\,e\,n_0^{-\frac{2}{3}}\right], \tag{6}$$

während*

$$\beta = \frac{\varrho a^2}{2M}\left(\frac{1}{r}\frac{dW}{dr}\right)_{r=a}, \tag{7}$$

$$\delta = \frac{\varrho a^2}{2M}\left[\frac{d}{dr}\left(\frac{1}{r}\frac{dW}{dr}\right)\right]_{r=a}; \tag{8}$$

$W(r)$ ist das Wechselwirkungspotential von dem angenommen wird, daß es nur zwischen den nächsten Nachbarn des Gitters wirkt. Die anderen Symbole haben die übliche Bedeutung.

Von Gl. (7) und (8) ist leicht die Gleichung

$$\frac{d\beta}{da} = \frac{1}{a}(\delta - \beta) \tag{9}$$

aus der Bhatiaschen Theorie abzuleiten.

Definieren wir

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dT} = \alpha \tag{10}$$

* Wir merken das $\beta \neq 0$.

als den linearen Ausdehnungskoeffizienten und berücksichtigen, daß wir es mit konstantem Druck zu tun haben, so erhalten wir

$$\frac{d\beta}{dT} = \alpha(\delta - \beta). \tag{11}$$

Eine Gleichung dieser Art wurde von BARRON[11] in der Zentralkrafttheorie mit nächsten Nachbarn als rein mathematisches Hilfsmittel benutzt. Dort hatte sie jedoch keinerlei physikalische Bedeutung.

Der Zusammenhang zwischen den atomistischen und den elastischen Konstanten ist leicht durch den Übergang zu langen Wellenlängen, bzw. den Green-Christoffelschen Gleichungen der Elastizitätstheorie zu erhalten.

Man findet

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \tfrac{3}{8}(c_{44} + \tfrac{1}{2}\varepsilon) \\ \delta &= -\tfrac{9}{16}\varepsilon \end{aligned}\right\} \quad \text{raumzentrische kubische Gitter,} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \tfrac{1}{4}(c_{44} + \varepsilon) \\ \delta &= -\varepsilon \end{aligned}\right\} \quad \text{flächenzentrische kubische Gitter,} \tag{13}$$

wo $\varepsilon = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$.

Den Wert von K werden wir hier nicht brauchen.

III. Vergleich mit dem Experiment

Experimentelle Resultate von der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten kubischer Metalle sind nur für gewisse flächenzentrische Metalle vorhanden. Wir sind daher gezwungen, unsere Diskussion auf Cu und Al zu beschränken.

a) Cu. NIX und MACNAIR[12] fanden, daß

$$\alpha = \frac{C_v/Q_0}{[1 - 2{,}80\, U/Q_0]^2} \tag{14}$$

mit C_v und U aus den Debyeschen spezifischen Wärme- und Energiefunktionen mit $\Theta_0 = 325°$ K und $Q_0 = 1{,}2 \cdot 10^5$ Kalorien/Mole dem Experiment gut Rechnung tragen. Wir bemerken das aus (14), $\alpha \sim c\,T^3$ für niedrige Temperaturen.

Aus (11) folgern wir, daß bei tiefen Temperaturen die elastischen Konstanten sich wie $A + B\,T^4$ verhalten. BORN und HUANG[13] haben dieses Resultat schon vorausgesagt.

---

[11] BARRON, T. H. K.: Phil. Mag., Ser. 7 **46**, 720 (1955). Seine Gleichung in unserer Schreibweise lautet $d\beta/dT = \alpha\delta$. Jedoch kann man hier β und δ nicht durch die elastischen Konstanten des Gitters ausdrücken.

[12] NIX, F. C., u. D. MACNAIR: Phys. Rev. **60**, 597 (1941).

[13] BORN, M., and K. HUANG: Dynamical Theory of Crystal Lattices. 1955.

In Fig. 1 geben wir den Wert von $d\beta/dT$ und den Wert von $\alpha(\beta-\delta)$ als Funktionen der Temperatur für Cu an. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten und ihre Ableitungen entnahmen wir der Arbeit von Gaffney und Overton[14]. Aus der Figur erkennen wir eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung der beiden Kurven.

b) Al. Für Al benutzen wir die experimentellen elastischen Konstanten von Sutton[15] und berechnen den Wert von $\alpha(T)$ aus den Experimenten von Figgins, Jones und Riley[16]. Leider ist Al ein nicht so günstiger Fall um die Gl. (11) zu prüfen wie Cu. Sutton[15] findet, daß im Temperaturbereich 0 bis 130° K die elastischen Konstanten von Al sich nur um ungefähr 2% ändern. Andererseits finden Figgins, Jones und Riley[16], daß $\alpha(T)$ in diesem Temperaturbereich von der Größenordnung zwischen 10^{-6} und 10^{-5} per °K ist, mit Schwankungen von ungefähr $2\cdot10^{-5}$ per °K. Die beiden Seiten von (11) ergeben in diesem Fall Kurven, die fast übereinander fallen. Wegen der großen Unsicherheit des Experiments werden wir sie hier jedoch nicht reproduzieren.

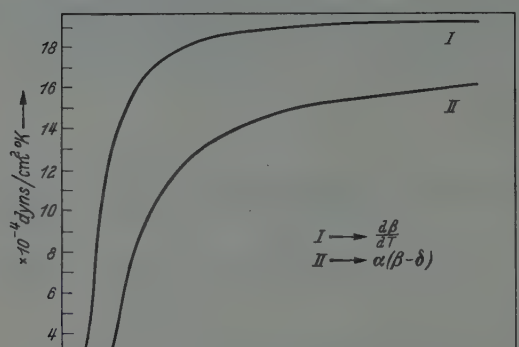


Fig. 1. Experimentelle Temperaturabhängigkeit der beiden Seiten der Gleichung $\frac{d\beta}{dT}=\alpha(\beta-\delta)$ als Funktion der Temperatur für Cu

IV. Schlußfolgerung

Es ist natürlich klar, daß die Bhatiasche Theorie zur Berechnung der Eigenschwingungen kubischer Metalle am besten bei niedriger Temperatur ausreicht. Daher beschränken wir uns bei der Prüfung der Gl. (11) auf den Temperaturbereich 0 bis 150° K. Die Frage ist nun, wie weit man eine Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie erwarten kann.

Erstens erwähnen wir, daß die Annahme eines zentralen Potentials zwischen den Ionen etwas willkürlich ist. Zweitens wissen wir, daß der Einfluß der weiteren Nachbarn auf das zentrale Ion nicht unbedingt vernachlässigbar ist, wie es Barron mit einem Lennard-Jonesschen

[14] Gaffney, J., u. W. C. Overton: Phys. Rev. **98**, 969 (1955).
[15] Sutton, P. M.: Phys. Rev. **91**, 816 (1953).
[16] Figgins, B. F., G. O. Jones u. D. P. Riley: Phil. Mag. **1** (8), 747 (1956).

Potential im Falle einer Zentralkraftstheorie gezeigt hat. Drittens ist der Einfluß der Leitungselektronen auf die Gleichgewichtsbedingung eine bis jetzt noch nicht untersuchte Frage.

Abgesehen von diesen Fragen, kommt die Tatsache hinzu, daß $\beta\left[=\frac{1}{4}(c_{11}-c_{12}-c_{44})\right]$ viel kleiner ist als die einzelnen Werte von c_{11}, c_{12} und c_{44}; derselbe Umstand besteht auch für $(\delta-\beta)$ für Al. Zusammen mit den noch nicht genügend verfeinerten Experimenten*, lassen uns die soeben erwähnten Umstände nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung beider Seiten der Gl. (11) erwarten.

Daß die Übereinstimmung so befriedigend ist, besonders für den günstigeren Fall von Cu, läßt uns schließen, daß die den Resultaten (12) und (13) der Bhatiaschen Theorie unterliegenden Annahmen als ziemlich zuverlässig anzunehmen sind.

Ich verdanke Herrn Professor Dr. A. B. Bhatia mehrere aufschlußreiche Diskussionen. Der National Research Conncil of Kanada bin ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

* Bei Al ist die experimentelle Situation so unklar, daß die Frage, ob das Grüneisensche γ eine fallende oder wachsende Funktion der Temperatur ist, bis jetzt noch offen geblieben ist. Bei Cu ist das Experiment viel einfacher und die Resultate genauer. Trotzdem ist die Ableitung der c's nach der Temperatur noch nicht genau genug bekannt.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 242—247 (1957)

From the Department of Physics, University of Allahabad, Allahabad, India

Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region

By

G. P. Srivastava

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 19. Januar 1957)

Electric susceptibility of ethyl chloride has been determined in the microwave region at 8,780 mc/s over a pressure range of 10 cm to 75 cm of mercury, and a temperature range of 263° K to 353° K. It has been found that the total susceptibility, at constant temperature, varies almost linearly with pressure. The contribution due to quantised transitions to total susceptibility has been calculated from the data on absorption measurements and it is found to be $0{\cdot}45 \times 10^{-3}$. Since most of this contribution is due to zero frequency transitions, no measurable dispersion is observed in this region. It has been found possible to determine the values of dipole moment and the sum of atomic and electronic polarisations from the data on temperature variation of susceptibility. The values are $\mu = 2{\cdot}06 \times 10^{-18}$ e.s.u. and $(P_A + P_E) = 22{\cdot}70$. These results are in fair agreement with those obtained earlier.

Introduction

In 1912, Debye [1] gave a formula for dielectric constants by assuming that there could be a "permanent" as well as "induced" electric moment in polar molecules. His relation is

$$\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = N\alpha + \frac{N\mu^2}{3kT}. \tag{1}$$

Polar molecule in general have permanent electric moment and hence a dielectric constant which varies with temperature. From the observed temperature coefficient of dielectric constants, it is possible to determine the electrical moment μ. The result often throws very interesting light on the molecular structure. In 1927, van Vleck [2], [3] pointed out that because a fraction of molecules have sufficiently large rotational quantum numbers to make their frequencies of rotation comparable with $\frac{kT}{h}$, the Debye formula holds only asymptotically at high temperatures, but at ordinary temperatures the correction for departure from asymptotic value consists approximately in adding a very small term $-\frac{Nc}{T^2}$ to ordinary Debye expression. Van Vleck's formula in such cases is

$$\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = N\alpha + \frac{N\mu^2}{3kT}[1 - f(T)], \tag{2}$$

where

$$f(T) = \frac{h^2}{4\pi^2 k T \mu^2}\left[\mu_a^2\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right)+\mu_b^2\left(\frac{1}{C}+\frac{1}{A}\right)+\mu_c^2\left(\frac{1}{A}+\frac{1}{B}\right)\right],$$

where A, B and C are the three moments of inertia of the asymmetric molecule.

In 1945, VAN VLECK and WEISSKOPF [4] integrated the theories of LORENTZ and DEBYE and gave relations for dispersion and absorption in the microwave region where the line breadth is of same order of magnitude as the resonant frequency. The VAN VLECK and WEISSKOPF quantum mechanical expressions for absorption and dispersion are

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{8\pi^2 N}{3kT}\sum_v\sum_{ij} f_v f_{ij}|\mu_{ij}|^2\left[\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2+(\nu-\nu_{ij})^2}+\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2+(\nu+\nu_{ij})^2}\right] \tag{3a}$$

and

$$\left.\begin{aligned}\delta'_\nu = \varepsilon'_\nu - 1 = \frac{8\pi N}{6kT}\sum_v\sum_{ij} f_v f_{ij}|\mu_{ij}|^2 \times \\ \times\left[\frac{\Delta\nu^2+\nu_{ij}(\nu+\nu_{ij})}{\Delta\nu^2+(\nu+\nu_{ij})^2}+\frac{\Delta\nu^2-\nu_{ij}(\nu-\nu_{ij})}{\Delta\nu^2+(\nu-\nu_{ij})^2}\right].\end{aligned}\right\} \tag{3b}$$

This expression for δ'_ν, as it is apparent, gives only the dipole contribution. The total electric susceptibility of the gas will also include contributions due to other polarisations e.g. atomic and electronic. The complete expression for the electric susceptibility in the 3 cm. region can approximately be written as

$$\left.\begin{aligned}\delta = \varepsilon - 1 = \frac{3p(P_E+P_A)}{RT}+\frac{4\pi N\mu_0^2}{3kT}+\frac{8\pi N}{6kT}\sum_v\sum_{ij} f_v f_{ij}|\mu_{ij}|^2 \times \\ \times\left[\frac{\Delta\nu^2+\nu_{ij}(\nu+\nu_{ij})}{\Delta\nu^2+(\nu+\nu_{ij})^2}+\frac{\Delta\nu^2-\nu_{ij}(\nu-\nu_{ij})}{\Delta\nu^2+(\nu-\nu_{ij})^2}\right]\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

where N is the number of molecules per c.c. i.e. $N = 9{\cdot}68 \times 10^{19}\,\frac{p}{T}$ (p in cm of Hg).

In the case of asymmetric molecule at sufficiently high temperature [5]

$$f_{ij} = \frac{2(J+1)\,e^{-W_{ij}/kT}}{\sqrt{\frac{\pi}{ABC}\left(\frac{kT}{h}\right)^3}}. \tag{5}$$

The temperature dependence of electric susceptibility can, therefore be given by the relation

$$\delta = \frac{K_1}{T}+\frac{K_2}{T^2}+\frac{K_3}{T^{7/2}}$$

or

$$\delta T = K_1 + \frac{K_2}{T}+\frac{K_3}{T^{5/2}}, \tag{6}$$

when the third term $\frac{K_3}{T^{5/2}}$ is the contribution of one or a few quantised transitions.

In a previous communication [6] it has been shown that the microwave absorption in the 3 cm region is almost entirely due to Q branch rotational lines which are at zero wavenumber. In view of VAN VLECK and WEISSKOPF expression (3a) and (3b) for microwave absorption and dispersion, it is possible to calculate the susceptibility δ_r' due to these quantised transitions from the absorption data.

The value of K_3 in equation (6) therefore, can be determined to a fair degree of accuracy from the absorption data. The determination of total susceptibility was therefore undertaken with a view to determine the constants K_1 and K_2 of the equation (6) after determining the value of K_3 from the absorption data. This has enabled us to determine the dipole moment μ and the sum of atomic and electronic polarisations of the ethyl chloride molecule. In addition it has provided an interesting verification of VAN VLECK and WEISSKOPF relations for microwave absorption and dispersion.

Experimental arrangement

The experimental arrangement used is similiar to that used by HERSHBERGER [7], [8]. To increase the sensitivity slight modification

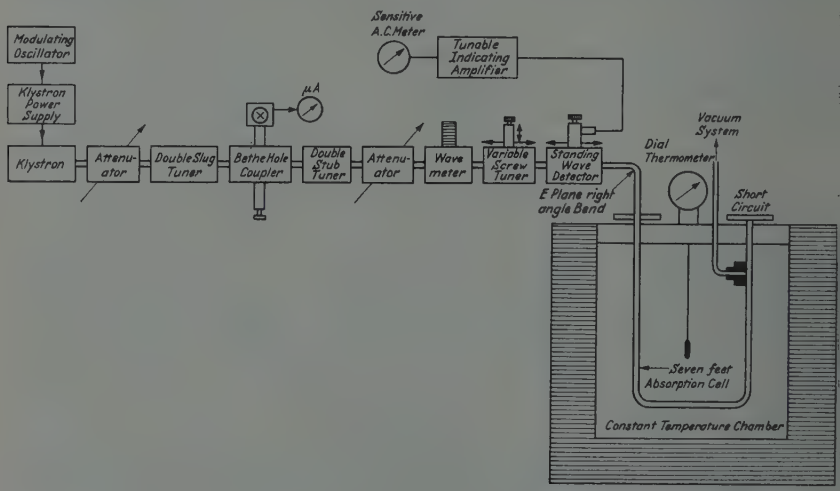


Fig. 1. Schematic diagram of set up for measurement of electric susceptibility

[9], [10] has been made. Figure 1 shows the schematic diagram of the experimental arrangement. The microwave power is generated by a klystron $2K39$. The microwave radiations are modulated by 20 kc sine waves. The power is detected by $1N23$ crystal and is amplified by

tunable indicating amplifier and fed to a.c. meter which measures the power. The gas cell is seven feet X-band guide bent into a U-shaped piece and put into a constant temperature bath. The chamber is fitted with thermostatic control which maintains the temperature automatically within $\pm 0{\cdot}5°$ C. The cell is short circuited at one end so that pronounced standing waves are formed in the line. The cell is evacuated and the first minimum is located with the help of standing wave detector. The gas is filled in the cell at different pressures and shift in the position of minimum is carefully measured. The susceptibility is calculated with the help of relation

$$\delta = \frac{2\Delta L}{L}\left[1-\left(\frac{\lambda}{2b}\right)^2\right], \qquad (7)$$

where ΔL is the shift in the minimum when the gas is introduced in the guide of length L. The accuracy of measurement is 2×10^{-5}. The values reported here are average of ten observations.

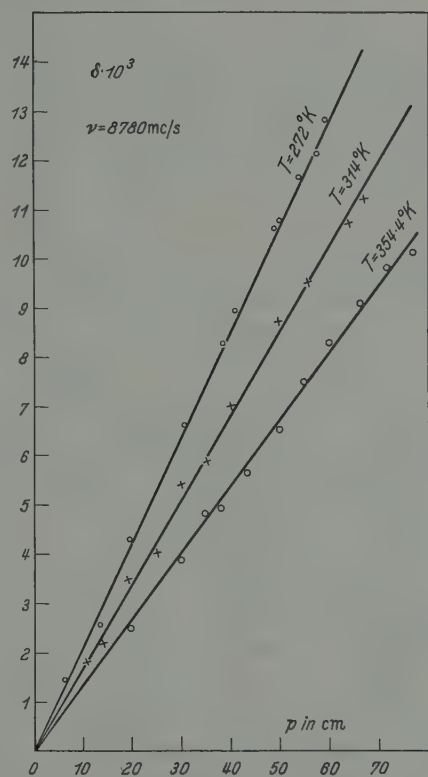


Fig. 2. Variation of electric susceptibility with pressure at some temperatures

Results and Discussion

1. Pressure dependence of electric susceptibility: Figure 2 shows the variation of electric susceptibility (δ) with pressure at 8,780 mc/s. From the graph it is evident that at constant temperature electric susceptibility varies linearly with pressure. This is expected theoretically also, because if we substitute $N = 9{\cdot}68 \times 10^{19}\,\frac{p}{T}$ relation (5) reduces to

$$\left.\begin{aligned}\delta = \varepsilon - 1 = 3p\,(P_E + P_A) + \frac{4\pi\mu_0}{3kT} \times 9{\cdot}68 \times 10^{19}\,\frac{p}{T} + \frac{4\pi \times 9{\cdot}68 \times 10^{19}\,p}{6kT^2} \times \\ \times \sum_v \sum_{ij} f_v f_{ij} |\mu_{ij}|^2 \left[\frac{\Delta\nu^2 + \nu_{ij}(\nu+\nu_{ij})}{\Delta\nu^2 + (\nu+\nu_{ij})^2} + \frac{\Delta\nu^2 - \nu_{ij}(\nu-\nu_{ij})}{\Delta\nu^2 + (\nu-\nu_{ij})^2}\right].\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Since the effect of rotational lines in the 3 cm. region is practically due to zero frequency lines, we substitute in the above relation $\nu_{ij} = 0$.

Taking into account that $\Delta\nu$ varies linearly with pressure, the expression (8) reduces to (let $\Delta\nu = cp$ where c is a constant)

$$\left.\begin{aligned}\delta = \varepsilon - 1 = \frac{3p(P_E + P_A)}{RT} + \frac{4\pi\mu_0}{3kT} \times 9{\cdot}68 \times 10^{19}\,\frac{p}{T} + \\ + \frac{4\pi \times 9{\cdot}68 \times 10^{19}\,p}{6kT^2} \sum_v \sum_{ij} f_v f_{ij} |\mu_{ij}|^2 \left[\frac{2c^2p^2}{c^2p^2 + \nu^2}\right].\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

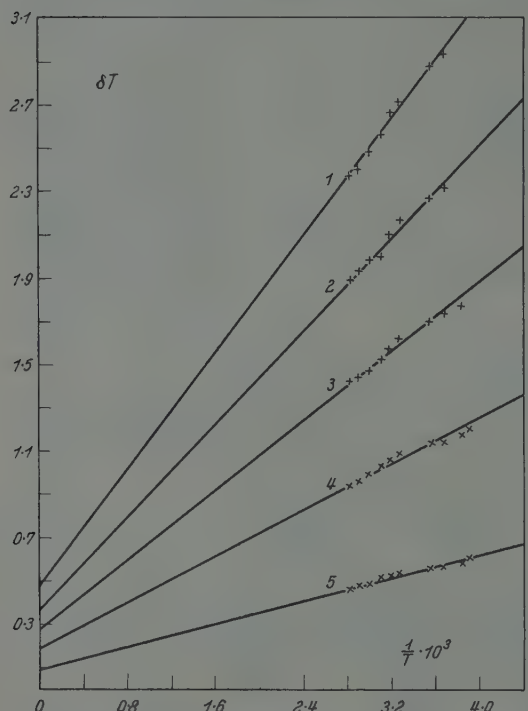


Fig. 3. Variation of δT vs $1/T$ at various pressures. 1. Pressure = 10 cm. of Hg; 2. Pressure = 20 cm. of Hg; 3. Pressure = 30 cm. of Hg; 4. Pressure = 40 cm. of Hg; 5. Pressure = 50 cm. of Hg

It is thus clear that for a constant temperature δ varies linearly with pressure except for very small deviation due to the factor $\left[\frac{2c^2p^2}{c^2p^2 + \nu^2}\right]$.

2. Temperature dependence of electric susceptibility: At a given pressure the total susceptibility (δ) is given by the expression

$$\delta T = K_1 + \frac{K_2}{T^2} + \frac{K_3}{T^{5/2}}.$$

From the data on absorption measurements at 8,780 mc/s and 50 cm. pressure for $T = 288{\cdot}8°$K, the value of the term $\frac{K_3}{T^{5/2}}$ has been calculated and is equal to $0{\cdot}45 \times 10^{-3}$. This gives the value of $K_3 = 1{\cdot}84 \times 10^5$. Assuming this value of K_3, and then analysing the data on temperature variation of electric susceptibility we get $K_1 = 0{\cdot}54$ and $K_2 = 621{\cdot}11$. These values of K_2 and K_3 yield $\mu = 2{\cdot}06 \times 10^{-18}$ e.s.u. and the sum of atomic and electronic polarisations $(P_A + P_E) = 22{\cdot}70$. Just for the sake of estimating the error involved in neglecting the contribution due to quantised transitions, the values of μ and $(P_A + P_E)$ have also been determined from a plot δT vs $\frac{1}{T}$ (Fig. 3). From the graph we get $\mu = 2{\cdot}14 \times 10^{-18}$ e.s.u. and $P_A + P_E = 18{\cdot}65$.

The present value and previous values determined by other workers are tabulated below.

Table 1

Observer	$\mu \times 10^{18}$	$P_A + P_E$
Author*	2·14	18·65
Author**.	2·06	22·70
FUCHS [*11*]	2·06	17·80
SANGER [*12*]	2·03 ± 0·03	20·90 ± 2·7
RAMASWAMY [*13*] . .	2·07	—

The significant difference between the values of dipole moments determined with and without considering the effect of quantised transitions is an interesting verification of VAN VLECK and WEISSKOPF expressions for absorption and dispersion in the microwave region. A more detailed analysis of data on electric susceptibility of ethyl chloride is being done and will be reported later.

Author wishes to express his grateful thanks to Mr. KRISHNAJI under whose supervision the work has been carried out. Author is also thankful to Chairman, Radio Research Committee, Council of Scientific and Industrial Research, for his permission to publish the results and the Council for maintenance grant.

References

[*1*] DEBYE, P.: Phys. Z. **13**, 97 (1912). — [*2*] VLECK, J.H. VAN: Phys. Rev. **29**, 727 (1927). — [*3*] VLECK, J.H. VAN: Phys. Rev. **30**, 31 (1927). — [*4*] VLECK, J.H. VAN, and V. WEISSKOPF: Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945). — [*5*] TOWNES, C.H., and A.L. SCHALOW: Microwave Spectroscopy. 101. McGraw Hill Book Co. (1955). — [*6*] KRISHNAJI, and G.P. SRIVASTAVA: Phys. Rev. (communicated). — [*7*] HERSHBERGER, W.D.: J. Appl. Phys. **17**, 495 (1946). — [*8*] WALTER, J.E., and W.D. HERSHBERGER: J. Appl. Phys. **17**, 814 (1946). — [*9*] SRIVASTAVA, G.P.: Current. Sci. **24**, 409 (1955). — [*10*] KRISHNAJI, and G.P. SRIVASTAVA: J. Sci. Ind. Res. (communicated). — [*11*] FUCHS, O.: Z. Physik **63**, 824 (1930). — [*12*] SANGER, R., O. STEIGER and K. GACHTER: Helv. Phys. Acta **5**, 200 (1932). — [*13*] RAMASWAMY, K.L.: Proc. Indian Acad. Sci. **44**, 108 (1936).

* With the help of DEBYE equation only i.e. neglecting the effect of quantised transitions.

** Corrected DEBYE equation which takes into consideration the effect of quantised transitions.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 248—252 (1957)

Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien

Von

A. NEDOLUHA*

(Eingegangen am 8. Januar 1957)

Es wird eine allgemeine Theorie der elektrischen Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien aufgestellt, die auf die folgenden beiden Modelle angewandt wird: erstens kleine Leitfähigkeitsdifferenzen, zweitens kugelförmige Einsprengungen kleiner Konzentration. Für diese beiden Fälle ergibt sich eine Interpolationsformel. Beziehungen zu bereits bekannten Formeln auf diesem Gebiet werden kurz erwähnt.

1. Einleitung

Für die elektrische Leitfähigkeit von Systemen, die aus zwei isotropen Phasen bestehen, werden von verschiedenen Autoren Formeln angegeben. Abgesehen von den trivialen Fällen wie Parallel- oder Serienschaltung der beiden Phasen dürfte die Formel mit dem weitesten Geltungsbereich die von LANDAUER [*1*] abgeleitete sein, in dessen Abhandlung einleitend auch ein kurzer Überblick über die in dieser Richtung bereits durchgeführten Berechnungen gegeben wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufstellung von Beziehungen zwischen den räumlichen Mittelwerten von elektrischer Stromdichte und elektrischer Feldstärke in anisotropen inhomogenen Medien. Wird in jedem Punkt des Mediums eine Verknüpfung zwischen elektrischer Stromdichte und Feldstärke durch einen Leitfähigkeitstensor vorausgesetzt, so läßt sich auch die mittlere Leitfähigkeit des Mediums durch einen Tensor ausdrücken. Die Anisotropie dieser Leitfähigkeiten kann sowohl gerade als auch schief symmetrisch sein. So kann die Kristallanisotropie Anlaß zu gerade symmetrischen Anteilen des Leitfähigkeitstensors geben, während Beeinflussung durch äußere Felder (z.B. Hall-Effekt usw.) sowohl gerade als auch schief symmetrische Anteile ergeben kann.

Die Aufstellung einer allgemein gültigen Theorie der Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien ist ohne Schwierigkeiten möglich, bei der Ausführung der Berechnungen müssen jedoch gewisse einschränkende Voraussetzungen bezüglich der Form und Größe der Leitfähigkeitstensoren sowie deren räumlicher Verteilung gemacht werden.

---

* *Adresse:* Wien 19, Leidesdorfgasse 1/7/3 (Österreich).

2. Allgemeine Theorie der elektrischen Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien

Wir betrachten zunächst ein Medium, das sich aus verschiedenen räumlich getrennten sich lückenlos aneinanderschließenden Phasen aufbaue. Die Form der Phasentrennungsflächen sei beliebig. In jeder Phase bestehe eine lineare Abhängigkeit zwischen der Stromdichte $\mathfrak{i}$ und der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$, die durch einen über die Phase räumlich konstanten Leitfähigkeitstensor Λ ausdrückbar sei.

Im Begriff einer Phase seien alle Gebiete mit gleichem Leitfähigkeitstensor zusammengefaßt, auch wenn diese Gebiete voneinander räumlich getrennt sind. Hingegen möge eine Verdrehung des Leitfähigkeitstensors bereits eine andere Phase bedeuten.

Der Stromdurchgang durch eine Phasentrennungsfläche erfolge widerstandslos.

Umgeben wir einen beliebigen Punkt in einer Phase mit einer geschlossenen Fläche, die zur Gänze im Inneren des Mediums liege, so läßt sich im stationären Fall die elektrische Feldstärke im betrachteten Punkt aus folgenden beiden Anteilen zusammensetzen: der erste Anteil, den wir $\hat{\mathfrak{E}}$ nennen wollen, stammt von dem von außen angelegten Potential und von den außerhalb der geschlossenen Fläche liegenden Ladungen; der zweite Anteil rührt von den freien Flächenladungen σ innerhalb dieser Fläche her. Es gilt also

$$\mathfrak{E} = \hat{\mathfrak{E}} - \frac{1}{4\pi} \int \sigma' \nabla \frac{1}{r'} \, df', \tag{1}$$

wobei r' den Abstand zwischen Aufpunkt und Quellpunkt bedeutet und das Integral über alle Phasentrennungsflächen innerhalb der geschlossenen Fläche zu erstrecken ist. Bei geeigneter Wahl des Integrationsgebietes kann $\hat{\mathfrak{E}}$ im Aufpunkt und dessen Umgebung als konstant angenommen werden.

Wir setzen allgemein eine solche Verteilung der Phasen voraus, daß sich über Gebiete, die klein sind gegen die Gesamtabmessungen des Mediums, räumliche Mittelwerte von Feldstärke und Stromdichte bilden lassen, die unter Vernachlässigung der Randeffekte über das gesamte Medium konstant seien. Den räumlichen Mittelwert einer Größe bezeichnen wir durch einen Querstrich über der betreffenden Größe.

Bilden wir den Mittelwert der elektrischen Stromdichte über ein Volumen τ, so ergibt sich aus (1) der Ausdruck

$$\bar{\mathfrak{i}} = \bar{\Lambda}\bar{\mathfrak{E}} + \frac{1}{4\pi\tau} \iint (\bar{\Lambda} - \Lambda) \sigma' \nabla \frac{1}{r'} \, df' \, d\tau. \tag{2}$$

Entsprechend dem vorhin Gesagten liegt das Gebiet für die Volumenintegration so innerhalb des Flächenintegrationsgebietes, daß $\hat{\mathfrak{E}}$ innerhalb

τ als konstant angenommen und durch Mittelwertsbildung von (1) eliminiert werden konnte.

Betrachten wir eine Phase mit der Leitfähigkeit Λ, bei der der Normalvektor $\mathfrak{n}$ der Begrenzungsfläche dieser Phase, den wir immer als nach außen gerichtet annehmen wollen, an einem bestimmten Punkt dieser Fläche in eine Phase mit der Leitfähigkeit $\Lambda + \delta\Lambda$ zeigt und berücksichtigen wir, daß die Flächendivergenz der elektrischen Feldstärke gleich σ und die Stromdichte gleich Null ist, so erhalten wir mit (1) für die Flächenladung die Integralgleichung

$$\left.\begin{aligned} \sigma = & \frac{-1}{\mathfrak{n}(\Lambda + \frac{1}{2}\delta\Lambda)\mathfrak{n}} \times \\ & \times \mathfrak{n}\,\delta\Lambda\left(\overline{\mathfrak{E}} + \frac{1}{4\pi\tau}\iint \sigma'' \nabla' \frac{1}{r''}\, df''\, d\tau' - \frac{1}{4\pi}\int \sigma' \nabla \frac{1}{r'}\, df'\right). \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Nach Auflösen dieser Gleichung und Einsetzen in (2) erhalten wir den gemäß $\bar{\mathfrak{i}} = \Lambda_m \overline{\mathfrak{E}}$ definierten mittleren Leitfähigkeitstensor Λ_m.

Ist das Medium nicht aus diskreten Phasen aufgebaut sondern sind die Leitfähigkeiten stetig verteilt, so sind in (1) und (2) die Flächenintegrale durch Volumenintegrale und die Flächenladungen durch Raumladungen ϱ zu ersetzen, die aus der Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \varrho = \frac{-3}{Sp\,\Lambda}\Big\{ tr\,\Lambda \cdot \Big(\overline{\mathfrak{E}} + \frac{1}{4\pi\tau}\iint \varrho'' \nabla' \frac{1}{r''}\, d\tau''\, d\tau' - \frac{1}{4\pi}\int \varrho' \nabla \frac{1}{r'}\, d\tau'\Big) + \\ + \frac{1}{4\pi}\int \varrho' \nabla' \Big(\Lambda \nabla \frac{1}{r'}\Big)\, d\tau' \Big\} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

zu berechnen sind. Dabei bedeutet $Sp\Lambda$ die Spur und $tr\Lambda$ die Tensordivergenz von Λ. Das letzte Integral in (4) ist unter Ausschluß des Nullpunkts zu bilden.

In den folgenden beiden Abschnitten soll unter Zugrundelegung der hier entwickelten allgemeinen Theorie die mittlere tensorielle Leitfähigkeit zweier Modelle explizit berechnet werden.

3. Kleine Differenz der Leitfähigkeitstensoren bei kleinen gerade symmetrischen Anteilen der Anisotropie

Wir betrachten zunächst ein Medium, das sich, wie in Abschnitt 2 bereits näher ausgeführt, aus diskret verteilten Phasen aufbaue.

Unterscheiden sich die Leitfähigkeitstensoren der einzelnen Phasen nur wenig voneinander und ist der gerade symmetrische Anteil der Anisotropie der Leitfähigkeit in jeder Phase klein, so sind die Integrale auf der rechten Seite der Gl. (3) zu vernachlässigen und die Flächenladung läßt sich in erster Näherung in der Form

$$\sigma = -\frac{3}{Sp\,\bar{\Lambda}} \cdot \mathfrak{n}\,\delta\Lambda\,\overline{\mathfrak{E}} \quad (5)$$

ausdrücken.

Wir setzen nun eine isotrope Verteilung der Phasenbegrenzungsflächen voraus, d.h., weder die Begrenzungsflächen jeder einzelnen Phase noch die Lage der verschiedenen Phasen zueinander mögen an sich Anlaß zu einer Anisotropie des gesamten Mediums geben.

Unter dieser Voraussetzung kann nach Einsetzen von (5) in (2) bei festgehaltenen Leitfähigkeitstensoren über alle Richtungen gemittelt werden. Werden dann die Integrationen in (2) durchgeführt, so ergibt sich für die mittlere tensorielle Leitfähigkeit

$$\Lambda_m = \bar{\Lambda} - \frac{1}{Sp\,\bar{\Lambda}} \cdot \overline{(\bar{\Lambda} - \Lambda)^2}. \tag{6}$$

Eine etwaige Anisotropie der mittleren Leitfähigkeit rührt voraussetzungsgemäß also nicht von der Art der Verteilung der Phasen sondern nur von der Anisotropie der Leitfähigkeiten in den einzelnen Phasen selbst her.

Ist das Medium nicht aus diskreten Phasen aufgebaut sondern sind die Leitfähigkeiten stetig verteilt, so sind unter analogen Voraussetzungen die Integrale auf der rechten Seite der Gl. (4) zu vernachlässigen und nach Einsetzen in den Ausdruck für die mittlere Stromdichte, Mittelwertsbildung über alle Richtungen und Ausführung der Integrationen ergibt sich für die mittlere tensorielle Leitfähigkeit ebenfalls der Ausdruck (6).

4. Kugelförmige Einsprengungen kleiner Konzentration bei kleinen gerade symmetrischen Anteilen der Anisotropie

Das betrachtete Medium bestehe aus einer Phase mit der Leitfähigkeit Λ_0, in welche die Phasen $k = 1, 2, \ldots, N$ mit den Leitfähigkeiten Λ_k in Form von Kugeln eingesprengt seien.

Wir setzen voraus, daß der gegenseitige Abstand der Einsprengungen groß sei gegen deren Abmessungen; dies bedingt eine kleine Volumenkonzentration der Einsprengungen. Ferner möge die Lage der Teilchen zueinander an sich keinen Anlaß zu einer Anisotropie des gesamten Mediums geben. Der diskrete Einfluß der Nachbarteilchen kann dann vernachlässigt werden.

Für die Flächenladung einer Einsprengung der Phase k machen wir den Ansatz $\sigma_k = \mathfrak{n} A_k \overline{\mathfrak{E}}$, wobei der Normalvektor $\mathfrak{n}$ aus der Einsprengung herauszeigen möge. Ist der gerade symmetrische Anteil der Anisotropie der Leitfähigkeit in jeder Phase klein, so lassen sich die gerade symmetrischen Anteile der Leitfähigkeitstensoren in erster Näherung in der Form $\frac{1}{3}\, Sp\Lambda \cdot \mathbf{1}$ schreiben und aus dem durch Eingehen mit obigem Ansatz in (3) sich ergebenden Gleichungssystem erhalten wir als Lösung

$$\left.\begin{aligned} A_k = &-3\,(Sp\Lambda_0 \cdot \mathbf{1} - \delta\Lambda_k)^{-1} \cdot \delta\Lambda_k \times \\ &\times \left\{\mathbf{1} + \sum_{l=1}^{N} n_l\,(Sp\Lambda_0 \cdot \mathbf{1} - \delta\Lambda_l)^{-1} \cdot \delta\Lambda_l\right\}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Dabei bedeutet n_l die Konzentration der eingesprengten Phase l und es gilt $\delta\Lambda_k = \Lambda_0 - \Lambda_k$.

Gehen wir mit dem damit gewonnenen Ausdruck für σ in (2) ein, so erhalten wir nach einigen Umformungen für die mittlere tensorielle Leitfähigkeit

$$\Lambda_m = \overline{\Lambda\{Sp\Lambda_0 \cdot \mathbf{1} - (\Lambda_0 - \Lambda)\}^{-1}} \cdot (\overline{\{Sp\Lambda_0 \cdot \mathbf{1} - (\Lambda_0 - \Lambda)\}^{-1}})^{-1}. \tag{8}$$

Vernachlässigen wir gemäß der anfangs gemachten Voraussetzung kleiner Konzentration der Einsprengungen alle höheren als ersten Potenzen der Konzentrationen der Einsprengungen sowie Produkte der Einsprengungskonzentrationen, so erhalten wir eine direkte Verallgemeinerung der Formel von RAYLEIGH [2], nämlich

$$\Lambda_m = \Lambda_0 - Sp\Lambda_0 \cdot \sum_{k=1}^{N} n_k (\Lambda_0 - \Lambda_k) \{Sp\Lambda_0 \cdot \mathbf{1} - (\Lambda_0 - \Lambda_k)\}^{-1}. \tag{9}$$

5. Diskussion

In Abschnitt 3 ist eine beliebige isotrope Verteilung der Phasen zugelassen. Formel (6) gilt also speziell auch für eingesprengte Kugeln und stimmt bei kleiner Konzentration der Einsprengungen mit Formel (9) des Abschnitts 4 überein, sofern dort höhere als zweite Potenzen der Leitfähigkeitsdifferenzen vernachlässigt werden.

Darüber hinaus stimmen die Ergebnisse der Abschnitte 3 und 4 jedoch nicht nur in ihrem gemeinsamen Geltungsbereich überein, sondern es gibt Formel (8) auch bei beliebigen Phasenkonzentrationen unter Vernachlässigung dritter und höherer Potenzen der Leitfähigkeitsdifferenzen die Formel (6) des Abschnittes 3. Der Ausdruck (8) stellt demnach eine Interpolationsformel für die mittlere tensorielle Leitfähigkeit dar, deren Gültigkeit wir bei kleinen gerade symmetrischen Anteilen der Anisotropie in den folgenden beiden Fällen bewiesen haben: erstens bei kugelförmigen Einsprengungen kleiner Konzentration, zweitens bei kleinen Differenzen der Leitfähigkeitstensoren.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die in der Einleitung erwähnte Formel von LANDAUER bei Vernachlässigung dritter und höherer Potenzen der Leitfähigkeitsdifferenzen mit unserer Formel (6) übereinstimmt, sofern wir diese auf ein zweiphasiges isotropes Medium spezialisieren.

Literatur

[1] LANDAUER, R.: J. Appl. Phys. **23**, 779 (1952). — [2] RAYLEIGH, J.W.: Phil. Mag. **34**, 481 (1892).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 253—261 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Die Theorie magnetohydrodynamischer Wellen bei Verwendung des Energie-Impuls-Tensors von Abraham

Von

Egon Richter

(Eingegangen am 20. Februar 1957)

Durch Berücksichtigung des Verschiebungsstromes in den gekoppelten Maxwellschen und hydrodynamischen Gleichungen läßt sich unter gewissen Voraussetzungen ein Wellentyp ableiten, der die elektromagnetischen und Alfvénschen Wellen als Grenzfälle enthält. Bei dieser Ableitung wird die elektromagnetische Kraftdichte aus einem Energie-Impuls-Tensor ermittelt, der in der vorliegenden Arbeit die von Abraham angegebene Gestalt hat.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die auf Grund des Minkowskischen Energie-Impuls-Tensors ableitbar sind, bleibt hier auch für verschwindende Leitfähigkeit eine magnetohydrodynamische Welle bestehen.

Die in der Magnetohydrodynamik bekannten Alfvénschen Wellen werden unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Verschiebungsstrom vernachlässigt, die Leitfähigkeit unendlich gesetzt und die Flüssigkeit als inkompressibel betrachtet wird (siehe z.B. Cole [*1*]). In einer kürzlich erschienenen Arbeit* konnte gezeigt werden, daß bei Berücksichtigung des Verschiebungsstromes und einer endlichen Leitfähigkeit ein allgemeinerer Wellentyp für die Wellenausbreitung längs des äußeren Magnetfeldes abgeleitet werden kann, der die elektromagnetischen und Alfvénschen Wellen als Grenzfälle enthält. In diesen Untersuchungen wurde die Kraftdichte des elektromagnetischen Feldes aus dem Minkowskischen Energie-Impuls-Tensor abgeleitet. Wegen der Berücksichtigung des Verschiebungsstromes ergibt sich im Unterschied dazu eine andere Kraftdichte, wenn man vom Abrahamschen Energie-Impuls-Tensor ausgeht. Zur Zeit ist noch nicht endgültig entschieden, welcher der beiden Energie-Impuls-Tensoren die richtige Beschreibung der Kraftdichte liefert. Deshalb wird im folgenden der allgemeinere magnetohydrodynamische Wellentyp unter Verwendung der sich aus dem Abrahamschen Tensor ergebenden Kraftdichte behandelt. Bei der Ableitung der benötigten Wellengleichung können hier wie in der Arbeit R sowohl die Materialkonstanten als auch das äußere Magnetfeld ortsabhängig sein. Gleichungen, die unverändert aus der Arbeit R übernommen werden können, werden im folgenden nicht abgeleitet.

* Richter, E.: Z. Naturforsch. **11a**, 901 (1956); diese Arbeit wird im folgenden mit R bezeichnet.

A. Die Grundgleichungen

Mit der Voraussetzung $\frac{v^2}{c^2} = \beta^2 \ll 1$ ergaben sich in R bei Annahme reibungsfreier, unmagnetisierbarer Flüssigkeit, die im Ruhesystem neutral ist, die Grundgleichungen

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{4\pi}{c} \mathfrak{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}, \tag{1}$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}, \tag{2}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0 \tag{3}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = 4\pi \varrho_e = \frac{4\pi}{c^2} (\mathfrak{v}\, \mathfrak{j}), \tag{4}$$

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{1}{\varrho} (\mathfrak{K} - \operatorname{grad} p) + \mathfrak{g}, \tag{5}$$

da

$$\varrho_e^0 = \varrho_e - \frac{1}{c^2} (\mathfrak{v}\, \mathfrak{j}) = 0 \tag{6}$$

ist. Die zugehörigen Materialgleichungen lauten

$$\mathfrak{D}^* = (\varepsilon)\, \mathfrak{E}^*; \qquad \mathfrak{B}^* = \mathfrak{H}^*; \qquad \mathfrak{j} = (\sigma)\, \mathfrak{E}^*, \tag{7}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D}^* &= \mathfrak{D} + \frac{1}{c} [\mathfrak{v}\, \mathfrak{H}]; \qquad & \mathfrak{E}^* &= \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{v}\, \mathfrak{B}] \\ \mathfrak{B}^* &= \mathfrak{B} - \frac{1}{c} [\mathfrak{v}\, \mathfrak{E}]; \qquad & \mathfrak{H}^* &= \mathfrak{H} - \frac{1}{c} [\mathfrak{v}\, \mathfrak{D}] \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und

$$(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & -i\varepsilon' \\ 0 & i\varepsilon' & \varepsilon_2 \end{pmatrix}; \qquad (\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & -i\sigma' \\ 0 & i\sigma' & \sigma_2 \end{pmatrix} \tag{9}$$

ist. Diese Gestalt der gyroelektrischen Tensoren ergibt sich, wenn das äußere Magnetfeld in der x-Richtung liegt (siehe z. B. EPSTEIN [*2*]). Das Ohmsche Gesetz wird in der Form verwendet, wie es in der auf der Kontinuumstheorie basierenden Magnetohydrodynamik üblich ist. Die Anwendbarkeit der auf Grund dieser Theorie folgenden Ergebnisse wird eingehend von COLE [*1*] diskutiert. Wegen der im folgenden gemachten Annahme Gl. (16) ist das Ergebnis Gl. (25), (26) auch dann gültig, wenn im hier verwendeten Ohmschen Gesetz noch druck- und temperaturabhängige Gradienten berücksichtigt würden.

Die in Gl. (5) eingehende Kraftdichte $\mathfrak{K}$, die in R durch Gl. (R 9) gegeben ist, wird für die vorliegende Arbeit aus dem Abrahamschen

Energie-Impuls-Tensor gewonnen. Dieser für unmagnetisierbare, anisotrope bewegte Medien von MARX [3] angegebene Tensor liefert mit $\beta^2 \ll 1$ die Kraftdichte:

$$\left.\begin{aligned} K_i = \varrho_e E_i + \frac{1}{c}[\mathfrak{j}, \mathfrak{B}]_i + \frac{1}{8\pi}\left\{\mathfrak{B}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x_i} - \mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial x_i} + \mathfrak{D}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x_i} - \mathfrak{E}\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial x_i}\right\} + \\ + \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial x_n}\left\{[\mathfrak{D}^* - \mathfrak{E}^*, \mathfrak{B}^*]_i v_n\right\} - \frac{1}{8\pi}\operatorname{rot}_i[\mathfrak{E}^*, \mathfrak{D}^*] + \\ + \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}[\mathfrak{D}^* - \mathfrak{E}^*, \mathfrak{B}^*]_i + \frac{1}{8\pi c^2}\frac{\partial}{\partial t}[\mathfrak{v}[\mathfrak{D}^*, \mathfrak{E}^*]]_i, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

wobei $i, n = 1, 2, 3$ ist.

Trotz der bei der Ableitung des Energie-Impuls-Tensors für anisotrope Medien von MARX ausgenutzten Annahme $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}$ läßt sich Gl. (10) für die folgenden Betrachtungen verwenden, da für zirkular polarisierte Wellen der Tensor (ε) in einen symmetrischen übergeführt werden kann. Dieser symmetrische Tensor hat nur in der Diagonalen von Null verschiedene Glieder, wobei in Gl. (9) an die Stelle von ε_2 dann $\varepsilon_2 \mp \varepsilon'$ tritt.

B. Annahmen und Linearisierung

Wie in der Arbeit R wird auch hier angenommen, daß für das Magnetfeld

$$\mathfrak{H}(\mathfrak{r}, t) = \mathfrak{H}_0(\mathfrak{r}) + \mathfrak{h}(\mathfrak{r}, t) = \mathfrak{H}_0'(\mathfrak{r}) + \mathfrak{h}'(\mathfrak{r}, t), \quad (11)$$

gilt, wobei die Richtung von $\mathfrak{H}_0'(\mathfrak{r})$ als die Hauptrichtung des äußeren Magnetfeldes betrachtet wird und

$$\mathfrak{H}_0' = \{H_0, 0, 0\}; \qquad \operatorname{rot}\mathfrak{H}_0 = 0; \qquad \operatorname{div}\mathfrak{B}_0 = 0 \quad (12)$$

ist. Es sei ferner

$$|\mathfrak{h}'| \ll |\mathfrak{H}_0'|; \qquad |(\mathfrak{v}\nabla)\mathfrak{v}| \ll \left|\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t}\right|, \quad (13)$$

und da die elektrischen Felder nur durch Unipolareffekte hervorgerufen werden sollen, so ist

$$|\mathfrak{B}| \gg \frac{1}{c}|\mathfrak{v}||\mathfrak{E}|; \qquad |\mathfrak{H}| \gg \frac{1}{c}|\mathfrak{v}||\mathfrak{D}|. \quad (14)$$

Auch hier werden nur Ausbreitungsvorgänge betrachtet, die sich parallel zur Hauptrichtung des äußeren Magnetfeldes fortpflanzen, d.h. es ist

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(x, t); \qquad \mathfrak{h} = \mathfrak{h}(x, t); \qquad \mathfrak{D} = \mathfrak{D}(x, t); \qquad \mathfrak{v} = \mathfrak{v}(x, t). \quad (15)$$

Schließlich sei ebenfalls wie in R:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon = \varepsilon(x); \qquad \sigma = \sigma(x); \qquad H_0 = H_0(x); \qquad \varrho = \varrho_0(x) + \delta\varrho(x, t); \\ |\delta\varrho| \ll \varrho_0; \qquad p = p_0(x) + \delta p(x, t); \qquad |\delta p| \ll p_0. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Wegen Gl. (6), (13), (15) und (14) folgt aus Gl. (10) für die y- und z-Komponente:

$$K_{y,z} = \frac{1}{c}\,[\mathfrak{j}, \mathfrak{B}]_{y,z} + \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}\,[\mathfrak{D} - \mathfrak{E}, \mathfrak{B}]_{y,z}, \tag{17}$$

wobei noch

$$|E_x^* D_{y,z}^* - D_x^* E_{y,z}^*| \ll |B_0 h_{y,z}|$$

gefordert werden muß. Diese Abschätzung geschieht unter Verwendung des Ausdrucks

$$\frac{1}{c}\,[\mathfrak{j}, \mathfrak{B}]_y = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial B_0 h_y}{\partial x} - \frac{H_0}{c}\frac{\partial D_z}{\partial t}\right).$$

Wegen Gl. (13) und mit der Bezeichnung

$$K_\pm = K_y \pm i K_z; \quad j_\pm = j_y \pm i j_z; \quad E_\pm = E_y \pm i E_z; \quad D_\pm = D_y \pm i D_z \tag{18}$$

ergibt sich aus Gl. (17)

$$K_\pm = \mp i\,\frac{H_0}{c}\left\{j_\pm + \frac{1}{4\pi}\,\frac{\partial D_\pm - E_\pm}{\partial t}\right\}. \tag{19}$$

Diese Gleichung wird hier an Stelle von Gl. (R 30) verwendet.

C. Die Wellengleichung

In der Arbeit R wurde gezeigt, daß mit Hilfe der unter B. genannten Voraussetzungen eine Wellengleichung allein für die y- und z-Komponenten aufgestellt werden kann. Die dortigen Betrachtungen über die x-Komponenten gelten hier unverändert, so daß im folgenden nur die y- und z-Komponenten betrachtet zu werden brauchen. Für diese folgt aus den Grundgleichungen (1) bis (5) und mit der Bezeichnung Gl. (18) wegen der Voraussetzungen in B.:

$$4\pi\,\frac{\partial j_\pm}{\partial t} = c^2\,\frac{\partial^2 E_\pm}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 D_\pm}{\partial t^2}, \tag{20}$$

$$\varrho_0\,\frac{\partial v_\pm}{\partial t} = K_\pm \tag{21}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \mp i A\,\frac{\partial^2 v_\pm}{\partial t^2} &= \pm i\,\frac{\partial v_\pm}{\partial t} + \\ &+ \frac{c}{H_0}\left\{-\frac{\partial E_\pm}{\partial t} - \frac{(\varepsilon_2 \mp \varepsilon')}{4\pi(\sigma_2 \mp \sigma')}\,\frac{\partial^2 E_\pm}{\partial t^2} + \frac{c^2}{4\pi(\sigma_2 \mp \sigma')}\,\frac{\partial^2 E_\pm}{\partial x^2}\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

wobei

$$A = \frac{\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1}{4\pi(\sigma_2 \mp \sigma')} \tag{23}$$

ist. Setzt man Gl. (20), (21) in Gl. (19) ein und verwendet das Ergebnis für die Gl. (22), so ergibt sich mit dem Ansatz

$$E_\pm = e^{i\omega t}\,Y_\pm(x) \tag{24}$$

die Schwingungsgleichung

$$\frac{d^2 Y_\pm}{d x^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{a_\pm - i b_\pm}{g_\pm} Y_\pm = 0, \tag{25}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} a_\pm &= \omega^2 \{4\pi \varrho_0 c^2 (\varepsilon_2 \mp \varepsilon') + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2\} \times \\ &\quad \times \{4\pi \varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2\} + (4\pi (\sigma_2 \mp \sigma') H_0)^2 (4\pi \varrho_0 c^2 + H_0^2) \\ b_\pm &= 4\pi (\sigma_2 \mp \sigma') \omega (4\pi \varrho_0 c^2)^2 \\ g_\pm &= (4\pi (\sigma_2 \mp \sigma') H_0^2)^2 + \omega^2 \{(\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2 + 4\pi \varrho_0 c^2\}^2 \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

bedeutet. Untersucht man den Koeffizienten $\frac{a - i b}{g} = \mathfrak{N}^2$ für die gleichen Festsetzungen der Materialkonstanten wie in R, so wird nach Gl. (26) für

a) $H_0 \to 0$

$$\mathfrak{N}^2 = \varepsilon_2 - i \frac{4\pi \sigma_2}{\omega},$$

b) $\sigma \to 0$

$$\mathfrak{N}^2 = \frac{4\pi \varrho_0 c^2 (\varepsilon_2 \mp \varepsilon') + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2}{4\pi \varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2},$$

c) $\sigma \to \infty$

$$\mathfrak{N}^2 = \frac{4\pi \varrho_0 c^2}{H_0^2} + 1,$$

d) $\varrho_0 \to 0$

$$\mathfrak{N}^2 = 1.$$

In den Fällen a), c) und d) ergeben sich die gleichen Ergebnisse wie in R. Im Fall b) jedoch liefert die auf Grund des Minkowskischen Tensors durchgeführte Rechnung einen anderen Ausdruck als er hier gefunden wurde. Dieses unterschiedliche Ergebnis für $\sigma \to 0$ ist sofort zu verstehen, wenn man bedenkt, daß ein im Magnetfeld befindlicher Körper nach dem Minkowskischen Ansatz nur dann eine Kraft erfährt, wenn in ihm ein Leitungsstrom auftritt, während dies nach dem Abrahamschen Tensor auch dann geschieht, wenn der Verschiebungsstrom berücksichtigt wird.

Ungedämpfte Wellen ergeben sich für $b/g = 0$, d.h. für die Fälle b), c) und d).

Für ortsunabhängigen Koeffizienten $\mathfrak{N}^2$ lassen sich hier wie in R die Variablen $h_\pm$, $v_\pm$, $D_\pm$ und $j_\pm$ berechnen. Mit der Schreibweise

$$\left(\frac{a - i b}{g}\right)^{\frac{1}{2}} = \vartheta - i \varphi \tag{27}$$

folgt aus Gl. (24), (25)

$$E_\pm = E_{\pm 0} e^{i\omega\left(t - \frac{\vartheta - i\varphi}{c} x\right)}, \tag{28}$$

und es ergibt sich

$$h_\pm = \pm i(\vartheta - i\varphi) E_\pm, \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned} v_\pm = \mp \frac{H_0 c}{g_\pm} \{ & (4\pi \varrho_0 c^2)(4\pi(\sigma_2 \mp \sigma')\omega) + \\ & + i[\omega^2(\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1)\{4\pi\varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2\} + (4\pi(\sigma_2 \mp \sigma') H_0)^2]\} E_\pm, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

$$\left.\begin{aligned} D_\pm = \frac{1}{g_\pm} \{ & a - (4\pi \varrho_0 c^2)\, 4\pi(\sigma_2 \mp \sigma') \times \\ & \times H_0^2 [4\pi(\sigma_2 \mp \sigma') - i\omega(\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1)]\} E_\pm, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

$$\left.\begin{aligned} j_\pm = \frac{4\pi \varrho_0 c^2 \omega(\sigma_2 \mp \sigma')}{g_\pm} \{ & \omega[4\pi \varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2] + \\ & + i\, 4\pi(\sigma_2 \mp \sigma') H_0^2\} E_\pm. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

In den oben betrachteten Fällen a) bis d) liefert Gl. (29) bis (32) für $H_0 \to 0$

$$h_\pm = \pm i\left(\varepsilon_2 - i\frac{4\pi\sigma_2}{\omega}\right) E_\pm; \qquad v_\pm = 0$$

$$D_\pm = \varepsilon_2 E_\pm; \qquad j_\pm = \sigma_2 E_\pm,$$

für $\sigma \to 0$

$$\left.\begin{aligned} h_\pm &= \pm i \left\{\frac{4\pi \varrho_0 c^2(\varepsilon_2 \mp \varepsilon') + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2}{4\pi \varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2}\right\}^{\frac{1}{2}} E_\pm \\ v_\pm &= \mp i \frac{H_0 c(\varepsilon_2 \mp \varepsilon - 1)}{4\pi \varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2} E_\pm \\ D_\pm &= \frac{4\pi \varrho_0 c^2(\varepsilon_2 \mp \varepsilon') + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2}{4\pi \varrho_0 c^2 + (\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1) H_0^2} E_\pm; \quad j_\pm = 0, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

für $\sigma \to \infty$

$$h_\pm = i\left(\frac{4\pi \varrho_0 c^2}{H_0^2} + 1\right)^{\frac{1}{2}} E_\pm; \qquad v_\pm = \mp i \frac{c}{H_0} E_\pm$$

$$D_\pm = E_\pm; \qquad j_\pm = i \frac{\varrho_0 c^2 \omega}{H_0^2} E_\pm,$$

für $\varrho_0 \to 0$

$$h_\pm = \pm i E_\pm; \qquad v_\pm = \mp i \frac{c}{H_0} E_\pm$$

$$D_\pm = E_\pm; \qquad j_\pm = 0.$$

Wieder zeigt sich, daß nur im Fall $\sigma \to 0$ ein von der Arbeit R abweichendes Resultat folgt. Wegen der hier verwendeten, aus dem Abrahamschen Tensor folgenden Kraftdichte ist die elektromagnetische Feldstärke $\mathfrak{E}$ nicht nur für $\sigma \to \infty$ mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ gekoppelt, sondern auch im Fall $\sigma \to 0$, d.h. nach dem Abrahamschen Tensor existiert in diesem Fall eine magnetohydrodynamische Welle, wobei konsequenterweise die

Bezeichnung „magnetohydrodynamisch" für jede Kopplung zwischen einem elektromagnetischen Feld und einer Flüssigkeit verwendet wird.

Für ortsabhängigen Koeffizienten $\frac{a-ib}{g}$ lassen sich die Ergebnisse von R direkt übernehmen, wenn die dort auftretende Größe mit Hilfe von Gl. (26) berechnet wird.

D. Der Energiesatz

Nach MARX [3] ist mit $\beta^2 \ll 1$ für anisotrope, unmagnetisierbare Körper die vierte Komponente der aus dem Abrahamschen Energie-Impuls-Tensor folgenden Kraftdichte:

$$\mathfrak{F}_4 = \frac{i}{c}\Big\{(\mathfrak{j}\mathfrak{E}) + \frac{1}{8\pi}\Big\{\mathfrak{H}\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t} - \mathfrak{B}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} + \mathfrak{E}\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial t} - \mathfrak{D}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}\Big\} +$$
$$+ \frac{1}{8\pi}\frac{\partial}{\partial x_n}[\mathfrak{v}, [\mathfrak{E}^*, \mathfrak{D}^*]]_n - \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial x_n}\{([\mathfrak{v}, \mathfrak{B}], \mathfrak{D}^* - \mathfrak{E}^*)\, v_n\} -$$
$$- \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}([\mathfrak{v}\mathfrak{B}], \mathfrak{D}^* - \mathfrak{E}^*)\Big\},$$

die Energie

$$W = \frac{1}{8\pi}\Big\{\mathfrak{B}^2 + (\mathfrak{D}\mathfrak{E}) + \frac{1}{c}([\mathfrak{v}, \mathfrak{B}], \mathfrak{D} - \mathfrak{E})\Big\}$$

und der Energieströmungsvektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] + \frac{1}{8\pi}[\mathfrak{v}, [\mathfrak{D}^*\, \mathfrak{E}^*]],$$

was mit den in B. gemachten Annahmen übergeht in

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{F}_4 = \frac{i}{c}\Big\{(\mathfrak{j}\mathfrak{E}) + \frac{1}{8\pi}\Big\{\mathfrak{H}\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t} - \mathfrak{B}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} + \mathfrak{E}\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial t} - \mathfrak{D}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}\Big\} - \\ - \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}([\mathfrak{v}\mathfrak{B}], \mathfrak{D} - \mathfrak{E})\Big\},\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

$$W = \frac{1}{8\pi}\Big\{\mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{E}\mathfrak{D}) + \frac{H_0}{c}(v_z(D_y - E_y) - v_y(D_z - E_z))\Big\}, \tag{35}$$

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]. \tag{36}$$

Mit der hier geltenden Beziehung

$$(\mathfrak{j}\mathfrak{E}) = \frac{\mathfrak{v}}{c}[\mathfrak{j}, \mathfrak{B}] + (\mathfrak{j}, \mathfrak{E}^*),$$

worin

$$\frac{\mathfrak{v}}{c}[\mathfrak{j}, \mathfrak{B}] = \frac{\mathfrak{v}}{c}[\mathfrak{j}, \mathfrak{H}_0'] = \frac{H_0}{c}\{v_y j_z - v_z j_y\}$$

aus Gl. (19) und (21) bestimmt werden kann zu

$$\frac{\mathfrak{v}}{c}[\mathfrak{j}, \mathfrak{B}] = \frac{\varrho_0}{2}\frac{\partial v_y^2 + v_z^2}{\partial t} + \frac{H_0}{4\pi c}\Big\{v_z\frac{\partial D_y - E_y}{\partial t} - v_y\frac{\partial D_z - E_z}{\partial t}\Big\},$$

läßt sich der mit Hilfe der speziellen Relativitätstheorie formulierte Energiesatz

$$\mathfrak{F}_4 = -\frac{i}{c}\left\{\frac{\partial W}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{S}\right\}$$

wegen Gl. (34) schreiben:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\varrho_0}{2}\frac{\partial v_y^2 + v_z^2}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{S} + (\mathfrak{j}\,\mathfrak{E}^*) + \frac{H_0}{4\pi c}\times$$
$$\times\left\{v_z\frac{\partial D_y - E_y}{\partial t} - v_y\frac{\partial D_z - E_z}{\partial t}\right\} - \frac{H_0}{4\pi c}\frac{\partial}{\partial t}\left\{v_z(D_y - E_y) - v_y(D_z - E_z)\right\} +$$
$$+\frac{1}{8\pi}\left\{\mathfrak{H}\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t} - \mathfrak{B}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} + \mathfrak{E}\frac{\partial\mathfrak{D}}{\partial t} - \mathfrak{D}\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}\right\} = 0.$$

Beseitigt man die x-Komponenten durch Abschätzungen, die denen von R analog sind, nämlich

$$|j_x E_x^*| \ll |j_y E_y^*|; \quad \left|E_x\frac{\partial D_x}{\partial t}\right| \ll \left|E_y\frac{\partial D_y}{\partial t}\right|,$$

so ergibt sich schließlich der Energiesatz

$$\frac{\partial W_e + W_k}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{S} + (j_y E_y^* + j_z E_z^*) = 0, \tag{37}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} W_e &= \frac{1}{8\pi}\left\{H_0^2 + h_y^2 + h_z^2 + E_y D_y + E_z D_z + \right.\\ &\qquad \left. + \frac{H_0}{c}(\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1)\left[v_z E_y - v_y E_z + \frac{H_0}{c}(v_y^2 + v_z^2)\right]\right\}\\ W_k &= \frac{\varrho_0}{2}(v_y^2 + v_z^2); \quad \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\left\{E_y h_z - E_z h_y;\ H_0 E_z;\ -H_0 E_y\right\} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

ist. Die invariante Form $\mathfrak{F}_i U_i = -Q$, wobei Q die vom elektromagnetischen Feld erzeugte Wärmemenge ist, liefert auch für variables $\mathfrak{v}$ in der hier betrachteten Näherung bei Verwendung des Abrahamschen Energie-Impuls-Tensors

$$Q = j_y E_y^* + j_z E_z^*. \tag{39}$$

Benutzt man die Ergebnisse für Ortsunabhängiges ε, σ, ϱ_0 und H_0, d.h. die Gl. (29) bis (32), so folgt wegen Gl. (27) für die hier betrachteten zirkular polarisierten Wellen

$$W_e + W_k = \frac{1}{8\pi}\{H_0^2 + 2\vartheta^2 E_y (E_y)^*\}$$

und

$$Q = j_y E_y^* + j_z E_z^* = \frac{\omega}{4\pi}\frac{b}{g}E_y(E_y)^*.$$

Für den dämpfungsfreien Fall ist $b/g = 0$, also $Q = 0$ und es läßt sich wie in R ableiten, daß der Energieströmungsvektor den gesamten Energiefluß beschreibt.

In R ergab sich wegen Gl. (R 44), daß b/g gleich Null ist, wenn entweder $\sigma \to 0$ oder $\sigma \to \infty$ oder $\varrho_0 \to 0$ oder $\varepsilon_2 \mp \varepsilon' - 1 = \frac{4\pi \varrho_0 c^2}{H_0^2}$ gilt und darüberhinaus zeigte sich, daß b/g auch negativ werden kann. Zur Vermeidung eines Widerspruchs mit dem zweiten Hauptsatz, der sich für $Q = \frac{\omega}{4\pi} \frac{b}{g} E_y (E_y)^* < 0$ ergibt, mußte in R eine Abschätzung der Dielektrizitätskonstanten eingeführt werden. Im Gegensatz hierzu folgt aus Gl. (26), daß der auf Grund des Abrahamschen Energie-Impuls-Tensors abgeleitete Ausdruck für b/g nur in den ersten drei der oben genannten Fälle Null und *niemals* negativ werden kann, so daß hier die in R benötigte einschränkende Bedingung für die Dielektrizitätskonstante entfällt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die gewährte Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit dankbar.

Literatur

[*1*] Cole, G. H. A.: Phil. Mag. Suppl. **5**, 463 (1956). — [*2*] Epstein, P. S.: Rev. Mod. Phys. **28**, 3 (1956). — [*3*] Marx, G.: Acta phys. hung. **3**, 75 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 262—280 (1957)

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Analyse von ultraroten Absorptionsspektren verschiedener Nitrat-Kristalle im Rahmen des Einzellen-Modells *

Von

H. G. Häfele

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Januar 1957)

Die ultraroten Absorptionsspektren einiger wasserfreier und wasserhaltiger Nitratkristalle wurden bei verschiedenen Temperaturen und teilweise mit polarisiertem Licht gemessen. Dazu wurden Kristallplatten mit Dicken bis hinab zu 15 μ hergestellt. Die beobachteten Banden werden mit Hilfe eines einfachen Modells auf die Normalschwingungen der NO_3-Ionen und H_2O-Molekeln zurückgeführt. Die Deformation der komplexen Bausteine und ihre Resonanzverstimmung in einer Kristallzelle werden beobachtet und theoretisch diskutiert. Das benutzte Einzellen-Modell gibt die Beobachtungen im allgemeinen richtig wieder, reicht jedoch nicht für die Beschreibung aller Einzelheiten aus.

1. Einleitung

Die Deutung der ultraroten Absorptionsspektren von Ionen- und Molekelkristallen geht von der Tatsache aus, daß die komplexen Ionen und Molekeln beim Einbau in den Kristallverband eine weitgehende Selbständigkeit behalten. Ihre Schwingungsfrequenzen im Kristall unterscheiden sich nicht viel von denen im freien Zustand. Eine genaue Untersuchung der Kristallspektren zeigt jedoch bemerkenswerte Einflüsse des Gitters auf die Spektren der einzelnen Molekeln. Man beobachtet insbesondere folgende Erscheinungen:

a) Ultrarot-inaktive Schwingungen werden beim Einbau der Molekeln in den Kristall zum Teil aktiv. b) Der Entartungsgrad mancher Schwingungen wird verringert, d.h. an Stelle einer entarteten Schwingung treten mehrere Schwingungen mit geringerem Entartungsgrad auf (Aufspaltung). — Beide Erscheinungen werden durch die Deformation der Molekeln im Kristallgitter hervorgerufen, die Eigensymmetrie der freien Molekeln wird verringert auf die Platzsymmetrie im Gitter. c) Die ultraroten Banden der inneren Schwingungen besitzen zum Teil eine ausgeprägte Feinstruktur. Darin macht sich die Resonanzkopplung zwischen Oszillatoren gleicher Frequenz, d.h. zwischen chemisch gleichartigen Molekeln an homologen Gitterplätzen bemerkbar.

---

* Darmstädter Dissertation D 17. Vorgetragen auf der Physikertagung München am 7.9.1956.

Diese Erscheinungen sind an anorganischen Kristallen mit Hilfe des Raman-Spektrums besonders erfolgreich untersucht worden, siehe z. B. [1,2,3]. Dagegen setzt die Bestimmung der ultraroten Absorptionsspektren im allgemeinen die mühsame Herstellung sehr dünner Kristallschichten voraus. Im folgenden wird über die Herstellung derartiger Schichten und über die ultrarot-aktiven Schwingungen verschiedener kristallisierter Nitrate berichtet. Alle unter a) bis c) genannten Kristalleinflüsse wurden beobachtet und es wird geprüft, wie weit ein einfaches Kristallmodell die Spektren zu deuten vermag.

Als Modellsubstanz mit ziemlich kompliziert gebauten Kristallen dienten die trigonalen

$$\text{SE-Zink-Doppelnitrate } (SE)_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24\, H_2O,$$

wobei SE eine dreiwertige Seltene Erde bedeutet. Hier machen sich die Kristallschwingungen bekanntlich auch im sichtbaren Absorptionsspektrum der SE-Ionen bemerkbar[4]. Außerdem ist das Raman-Spektrum bekannt[5]. Zieht man noch das Ultrarot-Spektrum hinzu, so hat man in diesem einmaligen Fall drei verschiedene Beobachtungsarten für die optisch-aktiven Kristallschwingungen.

Ferner wurden noch die Spektren folgender weiterer Substanzen gemessen:

Wasser H_2O, Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\, H_2O$,
Cernitrat $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\, H_2O$, Zinksulfat $ZnSO_4 \cdot 7\, H_2O$,
Natriumnitrat $NaNO_3$.

2. Experimentelles

Die Spektren wurden mit einem Leitz-Ultrarot-Spektrographen gemessen. Zusätzlich wurde eine einfache Spiegeloptik außerhalb des Spektrographen angebracht, die eine Zwischenabbildung des Nernst-Stiftes im Verhältnis 1:1 auf die absorbierende Kristallschicht bewirkt.

Zur Polarisation des Lichtes wurde ein aus sechs Selenfolien bestehender Plattensatz-Polarisator gebaut[6]. Ein solcher hat bei hohem Polarisationsgrad den Vorteil kleinstmöglicher Lichtschwächung und verursacht keine Richtungsänderung des Lichtbündels.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren benötigt man Einkristalle, aus denen sich rechteckige Platten von mindestens 7×26 mm^2 sowohl senkrecht als auch parallel zur optischen Achse schneiden lassen.

---

[1] Couture, L., u. J. P. Mathieu: J. Phys. et Radium **10**, 145 (1949).
[2] Couture, L.: Ann. de Phys. **2**, 5 (1947).
[3] Poulet, H.: Thèses Fac. Sci. Université Paris 1955.
[4] Hellwege, A. M. u. K. H.: Z. Physik **133**, 174 (1952).
[5] Mathieu, J. P.: Ann. de Phys. **5**, 378 (1950).
[6] Elliot, A., E. Ambrose u. R. Temple: J. Opt. Soc. Amer. **38**, 212 (1948).

Um Grund- und Oberschwingungen mit gleicher Genauigkeit messen zu können, muß man die Dicke solcher Platten zwischen etwa 10 μ und einigen Millimetern variieren. Die dünnsten Schichten freitragend herzustellen, erwies sich bald als aussichtslos. So blieb die Möglichkeit, die

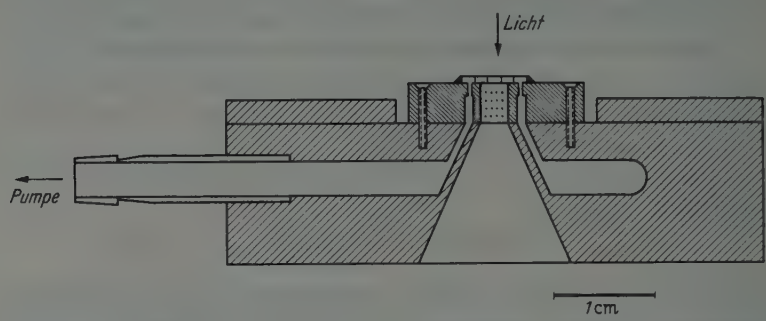


Fig. 1. Saugkammer mit aufgeschraubtem Kristallträger, darauf liegend eine Kristallplatte. Schraffiert: Messing, gepunktet: KRS 5

Kristalle auf einem ultrarot-durchlässigen Trägermaterial zu bearbeiten und sie auch auf diesem zu durchstrahlen. Weil Steinsalz von dem Kristallwasser des Doppelnitrats an der Berührungsfläche aufgelöst wird,

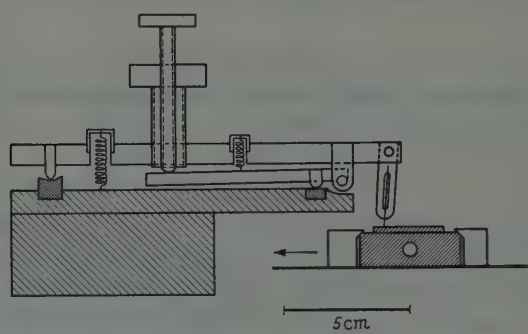


Fig. 2. Hobelanlage zum Herstellen von Kristalldünnschliffen. Die Saugkammer (rechts-schräg schraffiert) ist auf den beweglichen Schlitten des Mikrotoms aufgespannt. Bei Bewegung in Pfeilrichtung schabt die etwas schräg stehende Rasierklinge an der Kristalloberfläche; bei Bewegung in umgekehrter Richtung wird die Klinge mit Halterung über dem ruhenden Teil des Mikrotoms (links-schräg schraffiert) automatisch angehoben. Die allmähliche Nachstellung des Messers erfolgt über einen Hebelarm mittels eines Differenzengewindes

wurden Träger mit KRS 5 verwendet. Diese bestehen jeweils aus einem Messingrahmen, in den ein KRS 5-Fenster eingesetzt ist. Auf dieses wird der unterseitig polierte Kristall entsprechend der von Czerny angegebenen Methode[7] über einer Saugkammer angesaugt (s. Fig. 1). Die ganze Saugkammer ist so gebaut, daß man die Kristallplatten nach der Bearbeitung ohne weiteres auf ihr durchstrahlen kann.

[7] Czerny, M.: Z. Physik **65**, 600 (1930).

Die erforderlichen dünnen Kristallschichten erhält man dann durch Schaben mit einer Rasierklinge. Die dabei verwendete Vorrichtung, welche aus einem umgebauten Mikrotom besteht, sieht man in Fig. 2. Der größte Teil der Kristallplatten wird zuerst mit einem angefeuchteten Wattebausch abgetragen. Erst von einer Dicke von etwa 0,1 mm an erfolgt die Bearbeitung mit der Rasierklinge.

Beim Praseodym-Zink-Doppelnitrat und beim Natriumnitrat wurden auf diese Weise orientierte Einkristallschichten von 15 μ Dicke hergestellt. Bei den übrigen wasserhaltigen Substanzen wurde mit einem Glasstab ein dünner Film einer konzentrierten wäßrigen Lösung auf eine KRS 5-Platte ausgestrichen und an der Luft auskristallisiert.

3. Das Spektrum des Praseodym-Zink-Doppelnitrats

a) Experimentelle Ergebnisse. Das Absorptionsspektrum eines orientierten Kristalls besitzt den in Fig. 3 gezeichneten Verlauf. Aus

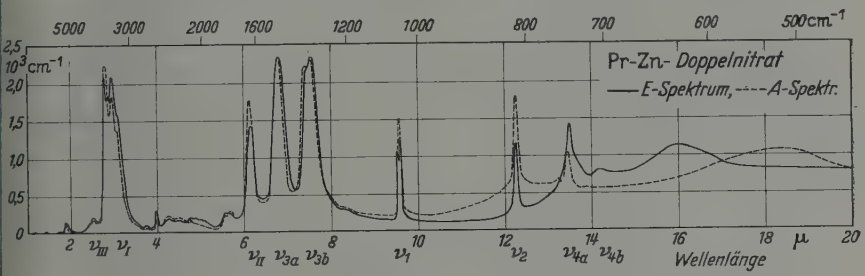


Fig. 3. Absorptionsspektrum eines Einkristalls von PrZn-Doppelnitrat bei Zimmertemperatur

später ersichtlichen Gründen bezeichnet man das polarisierte Spektrum, bei dem das Lichtbündel senkrecht zur optischen Kristallachse verläuft und auch der elektrische Lichtvektor senkrecht dazu schwingt, als *E*-Spektrum. Verläuft das Lichtbündel senkrecht zur Achse, der elektrische Vektor aber parallel zu ihr, so erhält man das *A*-Spektrum. Beide senkrecht zueinander polarisierte Spektren unterscheiden sich auf den ersten Blick nicht sehr voneinander, doch liegen die Banden bei genauer Betrachtung meistens etwas gegeneinander verschoben*.

Sie lassen sich alle eindeutig den Nitrat-Ionen oder den Wassermolekeln zuordnen. Schwierig ist die Aufteilung nur bei den Oberschwingungen, weil diese zum Teil in dasselbe Frequenzgebiet fallen (Fig. 4). Wenn man aber beachtet, daß höher indizierte Ober- und Kombinationsschwingungen schwächer absorbieren, so findet man die in Tabelle 1 und 2 angegebene Deutung. Die den Banden oberhalb von

* In den Reproduktionen kommt dies im Gegensatz zu den Originalregistrierungen nur ungenügend zum Ausdruck.

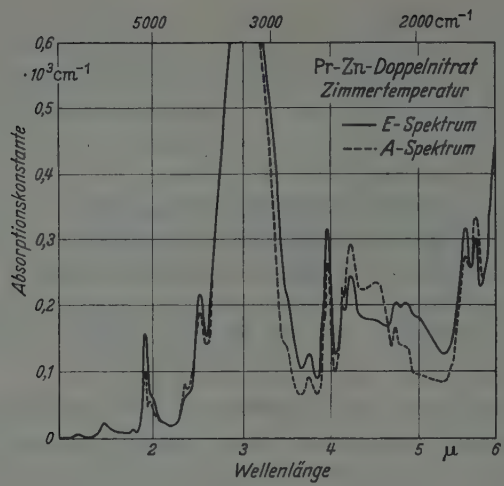


Fig. 4. Der kurzwellige Teil des Absorptionsspektrums von Pr-Zn-Doppelnitrat

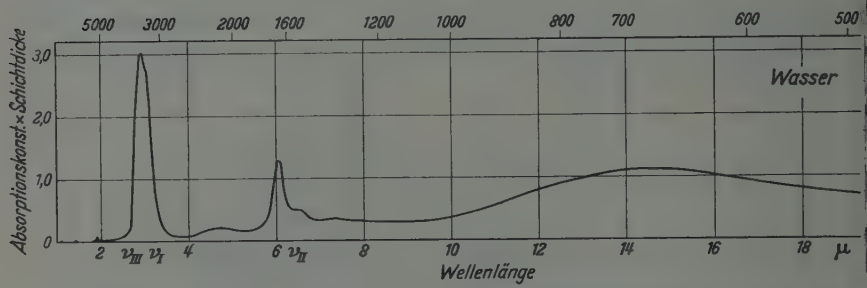


Fig. 5. Absorptionsspektrum von Wasser bei Zimmertemperatur

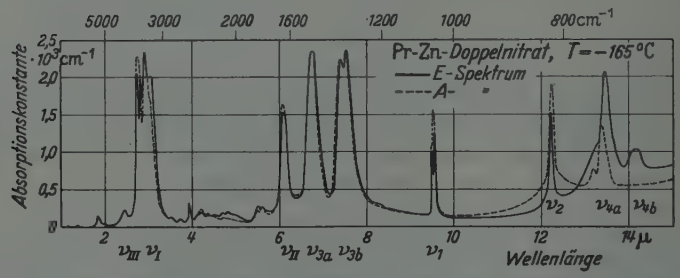


Fig. 6. Absorptionsspektrum eines Einkristalls von Pr-Zn-Doppelnitrat bei −165° C

12 μ unterlagerte kontinuierliche Absorption kommt vom Kristallwasser, wie ein Vergleich mit dem Spektrum wasserfreier Nitrate sowie mit demjenigen eines dünnen Wasserfilms zwischen KRS5-Platten zeigt (siehe Fig. 5).

Hervorzuheben ist die Aktivität der Pulsationsschwingung ν_1 der NO_3-Ionen und die Aufspaltung der in freien NO_3-Ionen zweifach entarteten Schwingungen ν_3 in ν_{3a} und ν_{3b} sowie ν_4 in ν_{4a} und ν_{4b}. Jedes

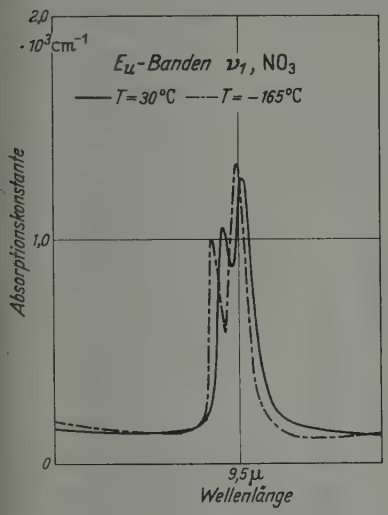


Fig. 7. Die Banden der NO_3-Koppelschwingungen ν_1 bei Zimmertemperatur und $-165°$ C im Doppelnitrat

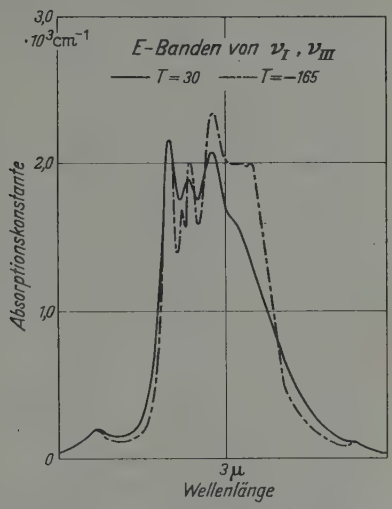


Fig. 8. Die Banden der H_2O-Koppelschwingungen ν_I und ν_{III} bei Zimmertemperatur und $-165°$ C im Doppelnitrat

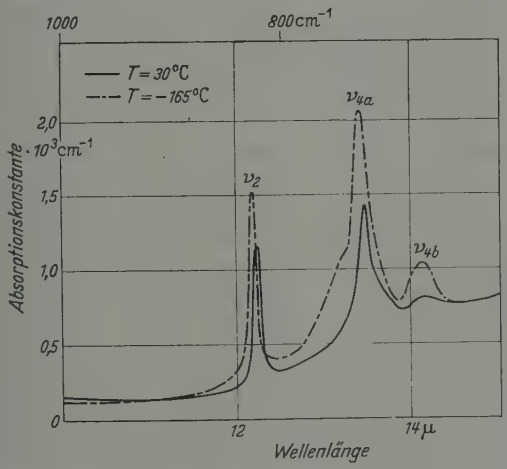


Fig. 9. Der langwellige Teil des Absorptionsspektrums von Pr-Zn-Doppelnitrat bei Zimmertemperatur und $-165°$ C

NO_3-Ion hat also im Kristall die sechs einfachen Grundschwingungen ν_1 bis ν_{4b}. Sowohl die Nitrat- als auch die Wasserbanden sind fast durchweg noch in einzelne Teilbanden aufgelöst, die in den Tabellen 1 und 2 einzeln angeführt sind.

Tabelle 1. *NO_3-Schwingungen im Pr-Zn-Doppelnitrat*

Wellenlänge λ in μ		Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		Typ	Deutung
$T=30°$ C	$T=-165°$ C	$T=30°$ C	$T=-165°$ C		
3,52	3,52	2841	2841	A, E	$\nu_1+2\nu_2$, $2\nu_1+\nu_2$
3,70	3,73	2703	2681	A	$2\nu_{3a}$
3,71	3,74	2695	2674	E	
3,75	3,77	2667	2652	A	$2\nu_{3b}$, $\nu_{3a}+\nu_{3b}$
3,76	3,77	2659	2652	E	
3,89	3,89	2571	2571	A	$\nu_1+\nu_2+\nu_4$
3,90	3,90	2564	2564	E	
3,97	3,96	2519	2525	E	
3,98	3,96	2513	2525	A	
4,17	4,16	2398	2404	A, E	$\nu_1+\nu_{3a}$
4,23	4,25	2364	2353	A	$\nu_1+\nu_{3b}$
4,25	4,25	2353	2353	E	
4,73	4,74	2114	2110	A	$\nu_3+\nu_4$, $2\nu_1$
4,75	4,76	2105	2101	E	
4,85	4,85	2062	2062	A	
4,87	4,88	2053	2049	E	
5,54	5,56	1805	1799	E	$\nu_1+\nu_{4a}$
5,56	5,57	1799	1795	A	
5,64	5,66	1773	1767	A	$\nu_1+\nu_{4b}$
5,65	5,66	1770	1767	E	
6,75	6,75	1481	1481	A	ν_{3a}
6,78	6,78	1475	1475	E	
7,37	7,36	1357	1359	A	ν_{3b}
7,42	7,40	1348	1351	E	
7,53	7,52	1328	1330	A	
7,56	7,55	1323	1324	E	
8,20	—	1219	—	A, E	
9,52	9,49	1050	1054	E	ν_1
9,53	9,51	1049	1051	A	
9,56	9,53	1046	1049	A	
9,57	9,54	1045	1048	E	
9,75	—	1026	—	A, E	
12,23	12,20	818	820	E	ν_2
12,25	12,22	816	818	A	
13,22	13,15	756	760	A	ν_{4a}
13,35	13,27	749	754	E	
13,42	13,35	745	749	A	
13,48	13,45	742	743	E	
13,75	13,70	727	730	E	ν_{4b}
13,85	13,85	722	722	A	
14,10	14,10	709	709	E	

ν_1, ν_2, ν_{3a}, ν_{3b}, ν_{4a}, ν_{4b} sind die einfachen Grundschwingungen der isolierten NO_3-Ionen. Diese Bezeichnungen stehen hier auch für die daraus entstehenden Koppelschwingungen.

Das Spektrum eines auf −165 °C abgekühlten Kristalls ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die wichtigsten Veränderungen gegenüber den Spektren bei Zimmertemperatur sind in den Fig. 7, 8 und 9 deutlich gemacht. Die Banden werden beim Abkühlen teilweise etwas verschmälert und verschoben. Auffallend ist vor allem eine beträchtliche Verstärkung der

Tabelle 2. *H_2O-Schwingungen im Pr-Zn-Doppelnitrat*

Wellenlänge λ in μ		Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		Typ	Deutung
$T=30°$ C	$T=-165°$ C	$T=30°$ C	$T=-165°$ C		
1,18	1,18	8474	8474	*A*, *E*	$\nu_I+\nu_{II}+\nu_{III}$
1,48	1,48	6757	6757	*A*, *E*	$2\nu_I$
1,84	1,84	5435	5435	*A*, *E*	$\nu_I+\nu_{II}+\nu_R$
1,96	1,96	5102	5102	*A*	$\nu_{II}+\nu_{III}$
1,97	1,97	5076	5076	*E*	
2,03	2,03	4926	4926	*A*, *E*	$\nu_I+\nu_{II}$
2,42	2,42	4132	4132	*A*, *E*	$\nu_{III}+\nu_R$
2,53	2,53	3952	3952	*A*, *E*	
2,77	2,77	3610	3610	*E*	—
2,78	2,78	3597	3597	*A*	ν_{III}
2,82	2,82	3546	3546	*A*	
—	2,84	—	3521	*E*	
2,86	2,86	3496	3496	*E*	
2,95	2,96	3390	3378	*E*	ν_I
2,96	2,96	3378	3378	*A*	
3,06	3,07	3268	3257	*E*	
3,07	3,05	3257	3279	*A*	
—	3,08	—	3247	*E*	
4,45	4,45	2247	2247	*A*	$\nu_{II}+\nu_R$
4,47	4,47	2237	2237	*E*	
5,05	5,05	1980	1980	*E*	
6,10	6,10	1639	1639	*A*	ν_I
6,12	6,12	1634	1634	*E*	
15,9		630		*E*	ν_R
18,4		543		*A*	

ν_I, ν_{II}, ν_{III} sind die einfachen Grundschwingungen freier H_2O-Molekeln. Diese Bezeichnungen stehen hier auch für alle aus ihnen entstehenden Koppelschwingungen. ν_R ist eine bei freien Molekeln nicht vorkommende Drehschwingung[10].

langwelligen NO_3-Banden. Wir werden dieser Erscheinung bei anderen wasserhaltigen Salzen wieder begegnen.

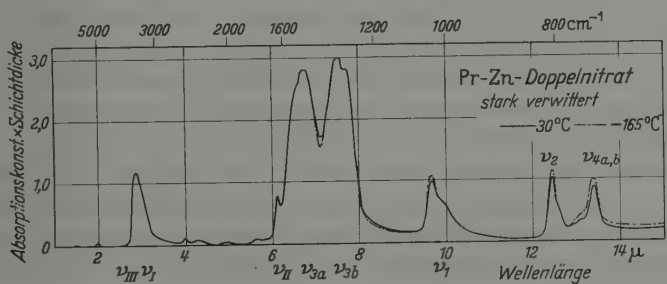


Fig. 10. Das Absorptionsspektrum eines Einkristalls von Pr-Zn-Doppelnitrat, der 24 Stunden im Vakuum gehalten worden war

Bringt man einen Doppelnitrat-Kristall bei Zimmertemperatur ins Vakuum, so verwittert er augenblicklich. Schon nach wenigen Sekunden erscheint die NO_3-Bande ν_1 stark verbreitert, noch ehe sich der Wasser-

austritt an einer Abnahme der H_2O-Banden bemerkbar macht. Mehrere Stunden nach Beginn der Evakuierung erhält man das in Fig. 10 gezeigte Spektrum. Die Verwitterung wird vermieden, wenn der Kristall beim Evakuieren bereits eine Temperatur von weniger als $-30°$ C besitzt.

b) Deutung. Der theoretischen Analyse wird folgendes Modell zugrunde gelegt. Man betrachtet nur eine Elementarzelle, nimmt also eine einheitliche Phase für die Schwingungen aller Zellen an (Bornsche Grenzschwingung). Wegen der relativ geringen Wechselwirkung der einzelnen komplexen Bausteine untereinander lassen sich die Eigenschwingungen der Zelle auf diejenigen der einzelnen Molekeln zurückführen[1, 8, 9]. Zunächst denkt man sich diese als völlig unabhängig voneinander und bestimmt ihre Normalschwingungen, dem jeweiligen örtlichen Potential im Kristall entsprechend. Dann führt man eine schwache Kopplung zwischen den homologen Molekeln ein. Dadurch entstehen aus jeder einfachen Schwingung der isolierten Molekeln so viele Koppelschwingungen der Zelle, wie homologe Molekeln in dem durch die Symmetrie der Zelle erzeugten Molekelsatz enthalten sind. Chemisch verschiedene Molekeln, aber auch chemisch gleiche, an Gitterplätzen mit verschiedenem Potential sitzende Molekeln, bleiben in diesem Modell unabhängig voneinander. Letzteres ist dann unbedenklich, wenn die Eigenfrequenzen an den verschiedenen Gitterplätzen so stark verschieden sind, daß keine Resonanzeffekte zwischen den Sätzen auftreten. Die Koppelschwingungen homologer Baugruppen bilden also im Rahmen des Einzellen-Modells sämtliche möglichen inneren Kristallschwingungen. Sie werden in der üblichen Weise (s. etwa[10]) nach den Typen der Punktsymmetriegruppe der Kristallzelle klassifiziert.

Das Doppelnitrat kristallisiert in flachen Pyramiden der Kristallklasse D_{3d}. Die Struktur ist nicht bekannt. Man nimmt eine Molekel $Pr_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24\,H_2O$ in der Elementarzelle an[5]. Da nach den Untersuchungen im sichtbaren Spektrum[4] die beiden Praseodym-Ionen Plätze der Symmetrie C_{3v} einnehmen, kommen nur die Raumgruppen D^1_{3d}, D^3_{3d} D^5_{3d} in Frage. Zwischen diesen kann auch im folgenden nicht unterschieden werden. Sie sind in der benützten Näherung gleichwertig.

Wir wenden uns zunächst den Nitrat-Ionen zu. Aus der Aktivität der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 (Bezeichnungen nach[10]) und der Aufspaltung der im freien Ion entarteten Schwingungen ν_3 in ν_{3a} und ν_{3b} sowie ν_4 in ν_{4a} und ν_{4b} schließt man sofort, daß die Symmetrie D_{3h}

---

[8] Winston, H., u. R. S. Halford: J. Chem. Phys. **17**, 607 (1949).

[9] Hornig, D. F.: J. Chem. Phys. **16**, 1063 (1948).

[10] Herzberg, G.: Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic Molecules. New York: D. v. Nostrand Comp. Inc. 1945.

eines freien Ions im Kristall mindestens bis zur Zweizähligkeit erniedrigt ist. Damit kommen in den drei möglichen Raumgruppen nur noch Plätze der Symmetrie C_{2h}, C_2, C_s oder C_1 für die NO_3-Ionen in Frage. C_{2h} ist keine Untergruppe von D_{3h}, d.h. ein NO_3-Ion kann auf keine Weise bis zur Symmetrie C_{2h} deformiert werden. In Tabelle 3 sind die Schwingungstypen von NO_3-Ionen der danach noch möglichen Symmetrien C_2, C_s und C_1 angegeben.

Berücksichtigt man nun die Kopplung der 12 Ionen in der Zelle, so entstehen aus jeder der sechs einfachen Grundschwingungen eines

Tabelle 3. *Schwingungstypen von NO_3-Ionen verschiedener Platzsymmetrie*

Bezeichnung	D_{3h}	D_3	C_2	C_s	C_1
ν_1	A_1'	A_1	A	A'	A
ν_2	A_2''	A_2	B	A'	A
ν_3	E'	E	A, B	A', A''	$2A$
ν_4	E'	E	A, B	A', A''	$2A$
$\nu_1 + \nu_4$	E'	E	A, B	A', A''	$2A$
$\nu_3 + \nu_4$	A_1', A_2', E'	A_1, A_2, E	$2A, 2B$	$2A', 2A''$	$4A$
$\nu_1 + \nu_3$	E'	E	A, B	A', A''	$2A$
$2\nu_3$	A_1', E'	A_1, E	$2A, B$	$2A', A''$	$3A$
$2\nu_1$	A_1'	A_1	A	A'	A
$\nu_1 + \nu_2$	A_2''	A_2	B	A'	A
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$	E''	E	A, B	A', A''	$2A$

Die Zahlen vor den Typen-Symbolen geben an, in wie viele Schwingungen dieses Typs die betreffende Schwingung eines freien Ions aufspaltet. Die Typen für die Punktsymmetrie D_3 werden erst später bei der Deutung des $NaNO_3$-Spektrums benötigt.

einzelnen Ions 12 Koppelschwingungen. Diese müssen die Gesamtsymetrie D_{3d} der Zelle widerspiegeln, d.h. unabhängig von der Anordnung der Ionen müssen sich vier einfache und vier zweifach entartete Schwingungen der Zelle ergeben[10,11]. Mit Hilfe der Gruppencharaktere erhält man leicht den Übergang von den Schwingungen der isolierten Ionen zu denen der ganzen Zelle[1,8,9]. In Tabelle 4 ist für die drei möglichen Platzsymmetrien angegeben, in wie viele Zellenschwingungen eines bestimmten Typs die Schwingungen der 12 Ionen jeweils übergehen würden. Außerdem ist angegeben, welche Typen der Symmetrieklasse D_{3d} ultrarot-aktiv sind. In Verbindung mit Tabelle 3 sieht man sogleich, daß bei einer Belegung der Plätze C_2 die Schwingung ν_1 kein Dipolmoment parallel zur optischen Achse (z-Achse) besitzt und daher entgegen dem Experiment nicht im A-Spektrum auftreten dürfte. Dasselbe gilt für je eine Komponente von ν_3 und ν_4. In gleicher Weise schließt man wegen der Polarisation der Komponenten von ν_3 die Verteilung der Ionen auf Plätze der Symmetrie C_s aus. An Hand des Ultrarot-Spektrums ist

[11] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Tabelle, 6. Aufl., Bd. 1, Teil 4.

also in Übereinstimmung mit dem Elektronenschwingungsspektrum[4] und dem Raman-Spektrum[5] erwiesen, daß die 12 Nitrat-Ionen die örtliche Symmetrie C_1 besitzen, d.h. allgemeinste Plätze einnehmen und somit einen Zwölfersatz bilden, der die Form von zwei gekoppelten Ringen mit je sechs Ionen hat.

Tabelle 4. *Übergang von den Schwingungstypen der Platzsymmetrien zu den Typen der Symmetrie D_{3d} der Zelle*

D_{3d}		A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u
C_1	A	1	1	1	1	2	2
C_s	A'	1	0	0	1	1	1
	A''	0	1	1	0	1	1
C_2	A	1	1	0	0	1	1
	B	0	0	1	1	1	1
D_3	A_1	1	1	0	0	0	0
	A_2	0	0	1	1	0	0
	E	0	0	0	0	1	1
Elektrisches Dipolmoment		—	—	—	P_z	—	P_x, P_y

Die Zahlen geben direkt an, wie viele Koppelschwingungen des obenstehenden Typs der Symmetrie D_{3d} aus einer Schwingung des linksstehenden Typs der isolierten Teilchen entstehen. Die Typen der Gruppe D_3 werden später beim $NaNO_3$ benötigt.

Nach Tabelle 4 sollten von den acht Koppelschwingungen des Zwölfersatzes nur drei ultrarot-aktiv sein, und zwar eine Schwingung vom Typ A_{2u} mit einem Dipolmoment parallel, und zwei Schwingungen vom Typ E_u mit einem Dipolmoment senkrecht zur optischen Achse*.

Die Schwingung ν_1 zeigt im Spektrum deutlich zwei A_{2u}- und zwei E_u-Komponenten. Ihre Wellenzahlen liegen zwischen 1048 und 1054 cm^{-1}. Die Resonanzverstimmung beträgt also maximal $6^0/_{00}$. Es wird aber eine A_{2u}-Schwingung mehr beobachtet, als durch die Kopplung der 12 Ionen entstehen sollten.

Bei ν_2 findet man in beiden Polarisationsrichtungen je eine, etwas verbreiterte Bande. Ihr Abstand beträgt 2 cm^{-1}. Die Kopplungsaufspaltung der beiden E_u-Schwingungen ergibt sich im Elektronenspektrum[4] zu 3 cm^{-1}. Im Ultrarotspektrum sind Banden gleicher Polarisation bei so kleinem Abstand nicht zu trennen.

Die beiden Banden ν_{3a} und ν_{3b} sind ungewöhnlich weit gegeneinander verschoben (150 cm^{-1}). Die kurzwellige Bande enthält mindestens eine A_{2u}- und eine E_u-Komponente, die langwellige deutlich zwei A_{2u}- und

* Wegen dieser Polarisation wurden auf S. 265 die beiden senkrecht zueinander polarisierten Spektren als A- und E-Spektrum bezeichnet.

zwei E_u-Komponenten. Wie bei ν_1 wird also auch bei ν_{3b} eine A_{2u}-Schwingung mehr beobachtet, als durch die Kopplung der Ionen entstehen sollten.

Von dieser Schwierigkeit könnte man sich hier im Anschluß an NEWMAN und HALFORD[12] zunächst auf folgende Weise befreien: Man deutet die beiden starken Banden bei 6,7 und 7,5 μ nicht wie vorher durch die Aufspaltung der beiden Komponenten von ν_3 durch die Symmetrieverringerung von D_{3h} nach C_1, sondern durch eine Fermi-Resonanz zwischen ν_3 und $2\nu_4$. Dann stellen die beiden Banden jeweils eine Mischung von ν_3 und $2\nu_4$ dar, wodurch sich die überzähligen Freiheitsgrade des Nitratsystems in diesem Teil des Spektrums ergeben würden*. Im Widerspruch dazu steht jedoch die Tatsache, daß beim einfachen Cer-Nitrat, wo dieselbe Deutung zutreffen müßte, die kurzwellige Bande stärker erscheint als die langwellige

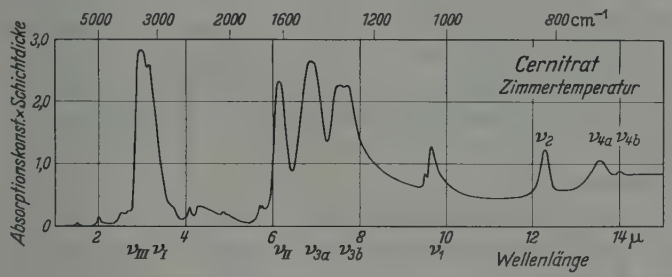


Fig. 11. Das Absorptionsspektrum von kristallisiertem, unorientiertem Cer-Nitrat bei Zimmertemperatur

(s. Fig. 11). Auch bei größtem Energieaustausch zwischen den beiden Schwingungen ν_3 und $2\nu_4$ ist es aber nicht möglich, daß die schwache Oberschwingung durch die Resonanz stärker wird als die Grundschwingung[10].

Die beiden Banden ν_{4a} und ν_{4b} zeigen starke quantitative Unterschiede. Die Bande ν_{4a} enthält nach Fig. 3 zwei A_{2u}- und zwei E_u-Schwingungen. Wieder beobachtet man also eine A_{2u}-Schwingung zuviel. Die Bande ν_{4b} ist wesentlich schwächer und durch die Kopplung in eine A_{2u}- und zwei E_u-Schwingungen aufgespalten. Der große Intensitätsunterschied zwischen den beiden Komponenten der im freien Ion entarteten Schwingung ist beachtlich, da sich ihre Wellenzahlen nur um etwa 30 cm^{-1} unterscheiden. Das findet man aber auch bei anderen Salzen, wie z. B. Ammoniumnitrat[12].

Die Kombinationsschwingung $\nu_1+\nu_4$ ist in jedem isolierten Ion der Symmetrie C_1 bereits aufgespalten in $\nu_1+\nu_{4a}$ und $\nu_1+\nu_{4b}$. Wegen der Kopplung sollten beide Komponenten je eine A_{2u}- und zwei E_u-Banden ergeben. Beobachtet wird jeweils eine A_{2u}- und eine E_u-Bande.

Die Kombinationsschwingung $\nu_3+\nu_4$ ist schon im freien Ion durch die Anharmonizität der Bindungskräfte in drei Komponenten aufgespalten (Tabelle 3). Durch die Symmetrieverringerung im Kristall entstehen

* Siehe die analogen Verhältnisse bei den CO_3-Schwingungen des Kalkspats[13].

[12] HALFORD, R. S., u. R. NEWMAN: J. Chem. Phys. **18**, 1276 (1950).

[13] LOUISFERT, J.: C. R. Acad. Sci., Paris **241**, 940 (1955).

daraus vier, durch die Kopplung noch weitere Komponenten. Im Spektrum erscheinen vier Banden. Ob es die genannten vier Komponenten oder Kopplungsschwingungen einiger davon sind, ist nicht zu entscheiden, zumal an dieser Stelle des Spektrums auch die Oberschwingung $2\nu_1$ überlagert sein kann.

Aus der Kombinationsschwingung $\nu_1+\nu_3$ entstehen bei isolierten Ionen die beiden Komponenten $\nu_1+\nu_{3a}$ und $\nu_1+\nu_{3b}$ und aus jeder von diesen durch die Kopplung wiederum eine A_{2u}- und zwei E_u-Banden. Im Spektrum findet man jeweils eine A_{2u}- und eine E_u-Bande. Auch diese sind, wie die Grundschwingungen, nur mit der Platzsymmetrie C_1 der Ionen zu erklären.

Die dreifache Kombination $\nu_1+\nu_2+\nu_4$ ist insofern bemerkenswert, als sie im Doppelnitrat stärker absorbiert als die bisher genannten zweifachen. Auffallend ist auch, daß sie beim Abkühlen des Kristalls im Gegensatz zu den anderen Kombinations- und Oberschwingungen intensiver wird, wie man es auch bei den beteiligten Grundschwingungen ν_2 und ν_4 beobachtet.

Von den neun polarisierten Banden von $2\nu_3$, wie sie sich aus den Tabellen 3 und 4 ergeben, sind im Spektrum nur vier aufgelöst. Eine eindeutige Zuordnung ist wie bei den noch höher indizierten Kombinationen nicht möglich.

c) Orientierung der Nitrat-Ionen. Die beobachteten Schwingungen der Elementarzelle haben wegen der Kopplung strenggenommen nichts mehr mit denen der einzelnen Ionen zu tun. Aus der Kleinheit der Frequenzverstimmung folgt aber, daß die Kopplungskräfte sehr klein sind. Würden sie ganz verschwinden, so würden alle Koppelkomponenten zu einer Bande zusammenfallen. Die Gesamtabsorption (Fläche) dieser Bande würde die Übergangswahrscheinlichkeit für die 12 isolierten Ionen der Zelle liefern, und das Verhältnis der Flächen im A- und E-Spektrum die für alle 12 Ionen gleiche Neigung ϑ der absorbierenden Dipole gegen die Kristallachse geben. Beim Einschalten der schwachen Kopplung bleiben diese Flächen trotz der Aufspaltung praktisch ungeändert (Störungsrechnung erster Näherung für die Energie, nullter Näherung für die Eigenzustände). Daher kann man das Verfahren auch mit den Flächen der schwach aufgespaltenen Banden durchführen. Dann gilt für einen dreizähligen Kristall[14]

$$f\cdot\sin^2\vartheta=\frac{m\cdot c}{\pi\cdot e^2\cdot N}\cdot\frac{2}{3}\int k_E(\nu)\,d\nu\,,$$

$$f\cdot\cos^2\vartheta=\frac{m\cdot c}{\pi\cdot e^2 N}\cdot\frac{1}{3}\int k_A(\nu)\,d\nu\,.$$

[14] Hellwege, K. H.: Z. Physik **121**, 588 (1943).

f ist die Oszillatorenstärke für einen Übergang, bezogen auf ein NO_3-Ion. $k_E(\nu)$ und $k_A(\nu)$ sind die Absorptionskonstanten in den beiden polarisierten Spektren. Es ist $N = 1{,}02 \cdot 10^{22}$ cm^{-3} NO_3-Ionen im Grundzustand. Die aus diesen Gleichungen bestimmten Oszillatorenstärken f und Neigungswinkel ϑ sind für die Grundschwingungen in Tabelle 5 angegeben.

Weil sich die Schwingungsfrequenzen der Ionen beim Einbau in den Kristall kaum verändern, wird sich auch die Gestalt der Ionen nicht wesentlich ändern. Das gilt natürlich nur in gewisser Näherung, denn bei der Platzsymmetrie C_1 im Kristall ist keine Richtung innerhalb des

Tabelle 5. *Oszillatorenstärken der NO_3-Schwingungen und Orientierung der Ionen im Doppelnitrat*

Schwingung	Oszillatorenstärke		Neigung der Dipolachsen		
			gegen Kristallachse		gegen „Ionenebene"
	T=30° C	T=−165° C	T=30° C	T=−165° C	T=30° C
ν_1	$1{,}50 \cdot 10^{-6}$	$1{,}52 \cdot 10^{-6}$	52°	52°	8°
ν_2	1,03	1,63	46°	46°	90°
ν_{3a}	15,7	16,1	56°	56°	12°
ν_{3b}	16,7	17,5	54°	54°	10°
ν_{4a}	0,80	2,5	66°	67°	22°
ν_{4b}	0,12	0,39	74°	84°	30°

Die Neigungswinkel der Schwingung ν_{4b} können durch die geringe Genauigkeit bei der Planimetrierung dieser kleinsten Bande etwas verfälscht sein.

Ions mehr ausgezeichnet. Immerhin wird man auch jetzt noch die angenähert erhaltene „Ionenachse" mit der Richtung des Dipols ν_2 identifizieren können*. Unter dieser Annahme sind in Tabelle 5 auch die Abweichungen der einzelnen Schwingungsrichtungen von der „Ionenebene" angegeben.

d) Die inneren Wasserschwingungen. Für die Wassermolekeln kommen Plätze der Symmetrie C_2, C_s oder C_1 in Frage. Die Symmetrie C_2 kann man an Hand der Tabelle 6 und 4 sogleich ausschließen, weil die Schwingungen ν_{I} und ν_{II} in diesem Fall nicht im A-Spektrum auftreten dürften, wo sie aber beobachtet werden. Plätze C_s sind mit der gemessenen Polarisation der Banden verträglich, jedoch ist die Anzahl der beobachteten A_{2u}-Schwingungen dafür zu klein. Andererseits erhält man gute Übereinstimmung mit dem Experiment durch die Annahme der Platzsymmetrie C_1. Die 24 H_2O-Molekeln bilden also zwei Zwölfersätze, und aus jeder Normalschwingung einer isolierten Molekel entstehen durch die Kopplung zwei A_{2u}- und vier E_u-Schwingungen. Beobachtet werden folgende Bandenstrukturen:

* Demnach liegen die NO_3-Ionen praktisch diagonal im Kristall, womit sich der geringe Intensitätsunterschied zwischen den beiden polarisierten Spektren erklärt.

ν_{I} zeigt deutlich zwei A_{2u}- und mindestens drei E_u-Schwingungen. Besonders beim Abkühlen des Kristalls sind sie klar zu unterscheiden (Fig. 6 und 8). Bei ν_{II} ist keine Kopplungsaufspaltung zu sehen, es tritt nur je eine Bande in den beiden Polarisationsrichtungen auf. Bei ν_{III}

Tabelle 6. *Schwingungstypen von H_2O-Molekeln verschiedener Platzsymmetrie*

Bezeichnung	C_{2v}	C_2	C_s	C_1
ν_{I}	A_1	A	A'	A
ν_{II}	A_1	A	A'	A
ν_{III}	B_1	B	A'	A
$\nu_{\mathrm{I}}+\nu_{\mathrm{II}}$	A_1	A	A'	A
$\nu_{\mathrm{II}}+\nu_{\mathrm{III}}$	B_1	B	A'	A
$2\nu_{\mathrm{I}}$	A_1	A	A'	A
$\nu_{\mathrm{I}}+\nu_{\mathrm{II}}+\nu_{\mathrm{III}}$	B_1	B	A'	A

findet man zwei A_{2u}- und drei E_u-Banden. Sie liegen zum Teil so dicht beisammen, daß sie nur wegen ihrer verschiedenen Polarisation zu trennen sind. Eine Diskussion der Oberschwingungen ist wegen des geringen Auflösungsvermögens des Spektrographen in diesem Frequenzbereich nicht lohnend.

4. Spektren weiterer Substanzen

Hier werden noch einige Ergebnisse an verschiedenen anderen Kristallen mitgeteilt, die im Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum des Pr-Zn-Doppelnitrats von Interesse sind.

a) Abkühlung wasserhaltiger Kristalle. Kühlt man einen Doppelnitratkristall ab, so erhöht sich seine Absorptionskonstante im lang-

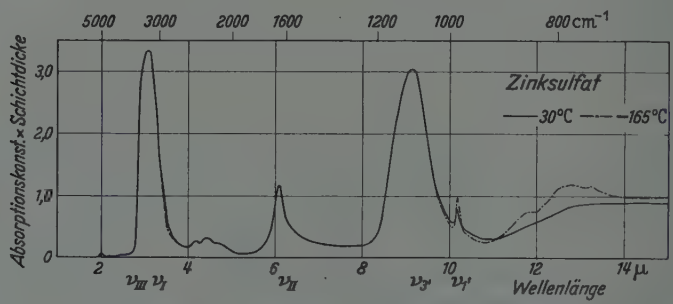


Fig. 12. Das Absorptionsspektrum von kristallisiertem, unorientiertem Zinksulfat bei Zimmertemperatur und −165° C

welligen Teil des Spektrums sehr auffallend. Die einzigen sonst bei tiefen Temperaturen untersuchten Salzkristalle, nämlich Ammoniumnitrat, Thalliumnitrat und Bleinitrat zeigen keine derartigen Veränderungen[15]. Sie haben kein Kristallwasser. Daher wurden zum Vergleich die eingangs aufgeführten weiteren Salze bei Zimmertemperatur und bei −165° C

[15] HALFORD, R. S., u. R. NEWMAN: J. Chem. Phys. **18**, 1291 (1950).

Tabelle 7. *Absorptionsbanden des Zinksulfats $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$*

Wellenlänge λ in μ		Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		Deutung
$T = 30°$ C	$T = -165°$ C	$T = 30°$ C	$T = -165°$ C	
1,97	1,97	5076	5076	
2,50	2,50	4000	4000	
2,96	2,96	3378	3378	
3,10	3,10	3226	3226	ν_{I}, ν_{III} (H_2O)
3,15	—	3175	—	
4,20	4,20	2381	2381	
4,37	4,37	2288	2288	
4,80	4,80	2083	2083	
6,08	6,08	1645	1645	ν_{II} (H_2O)
6,50	6,50	1538	1538	
8,80	8,80	1136	1136	
9,13	9,13	1095	1095	ν_3' (SO_4)
9,30	9,30	1075	1075	
10,17	10,16	983	984	ν_1' (SO_4)
—	11,75	—	851	
—	12,55	—	797	SO_4-Gitterschwingungen
—	13,25	—	755	

Wegen der Bezeichnungen in der letzten Spalte s. Tabelle 2.

Tabelle 8. *Absorptionsbanden des Magnesiumnitrats $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$*

Wellenlängen λ in μ		Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		Deutung
$T = 30°$ C	$T = -165°$ C	$T = 30°$ C	$T = -165°$ C	
1,96	1,96	5102	5102	$\nu_{II} + \nu_{III}$ (H_2O)
2,60	2,63	3846	3802	$\nu_{I} + \nu_{R}$
2,81	2,81	3559	3559	ν_{III} (H_2O)
2,93	2,93	3413	3413	
3,02	3,00	3311	3333	ν_{I} (H_2O)
3,09	3,09	3236	3236	
3,68	3,71	2717	2695	
4,16	4,16	2404	2404	(NO_3)
4,31	4,31	2320	2320	
4,55	4,55	2198	2198	
4,85	4,85	2062	2062	
5,68	5,68	1761	1761	
6,05	6,04	1653	1656	ν_{II} (H_2O)
—	6,15	—	1626	
7,20	7,20	1389	1389	ν_3
9,56	9,56	1046	1046	ν_1 (NO_3)
12,14	12,16	824	822	ν_2
—	13,30	—	752	ν_{4a} (NO_3)
—	13,55	—	738	
13,73	—	728	—	
—	14,00	—	714	ν_{4b} (NO_3)
14,25		702		
15,80		633		(H_2O)

Wegen der Bezeichnungen in der letzten Spalte s. Tabelle 1 und 2.

(Fig. 12 und 13, Tabelle 7 und 8) untersucht. Danach hat es den Anschein als ob die Verstärkung der Absorption der komplexen Anionen bei der Gitterkontraktion nur an die Anwesenheit von Kristallwasser geknüpft ist

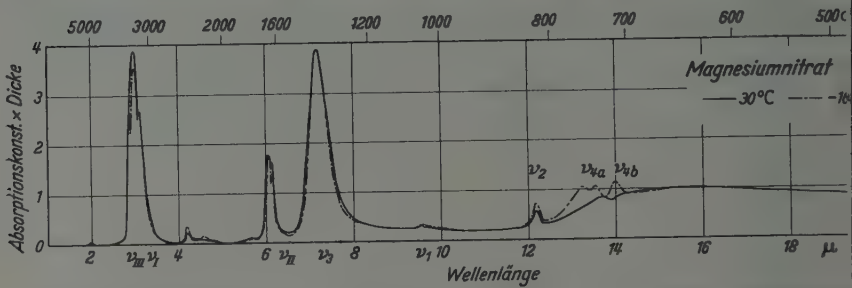


Fig. 13. Das Absorptionsspektrum von kristallisiertem, unorientiertem Magnesiumnitrat bei Zimmertemperatur und −165° C

b) Natriumnitrat $NaNO_3$. Etwas mehr Aufmerksamkeit verdien das Absorptionsspektrum des Natriumnitrats in Fig. 14. Das Sal kristallisiert mit der Raumgruppe D^6_{3d}, es sind zwei Molekeln in de

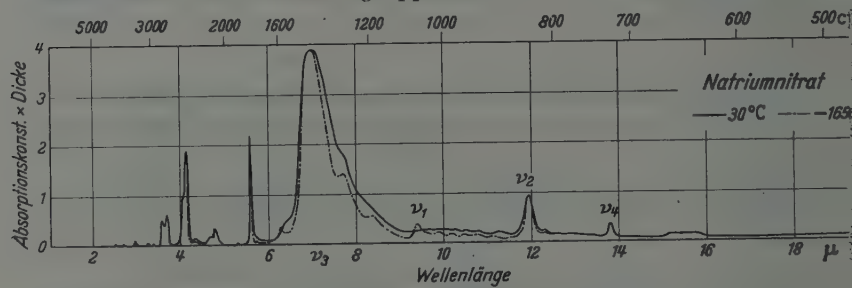


Fig. 14. Das Absorptionsspektrum eines Einkristalls von Natriumnitrat bei Zimmertemperatur und −165°

Elementarzelle und die beiden NO_3-Ionen belegen Plätze der Symmetri D_3. Die Entartung der Schwingungen ν_3 und ν_4 bleibt also auch ir Kristall erhalten. Aus jeder einfachen Schwingung eines isolierten Ion

Tabelle 9. *Oberschwingungen im Natriumnitrat*

Bezeichnung	Symmetrietypen der Koppelschwingungen in D_{3d}	aktiv	beobachtet
$\nu_1+\nu_4$	E_g, E_u	1	1
$\nu_1+\nu_2$	A_{2g}, A_{2u}	1	1
$\nu_3+\nu_4$	$A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u$	2	2
$\nu_1+\nu_3$	E_g, E_u	1	2
$2\nu_1$	A_{1g}, A_{1u}	0	0
$2\nu_2$	A_{1g}, A_{1u}	0	0
$2\nu_3$	A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u	1	2
$\nu_1+\nu_3+\nu_4$	$A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u$	2	2
$2\nu_3+\nu_4$	$A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, 2E_g, 2E_u$	3	2
$\nu_1+2\nu_3$	A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u	1	2
$3\nu_3$	$A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u$	2	2

entstehen durch die Kopplung zwei Schwingungen der Zelle. In Tabelle 4 sind die aus Tabelle 3 folgenden Schwingungstypen der Kristalle angegeben. Ein Vergleich der gemessenen Raman-Spektren[16,17] und des

Tabelle 10. *Absorptionsbanden des Natriumnitrats $NaNO_3$*

Wellenlänge λ in μ		Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		Deutung, Bemerkungen
$T=30°$ C	$T=-165°$ C	$T=30°$ C	$T=-165°$ C	
1,96	1,96	5102	5102	$\nu_1+2\nu_3$
2,09	2,09	4785	4785	$2\nu_1+2\nu_3$
2,26	2,26	4425	4425	$2\nu_2+2\nu_3$
2,43	2,43	4115	4115	$3\nu_3$
2,46	2,46	4065	4065	
2,60	2,60	3846	3846	$\nu_1+2\nu_3$
2,66	2,66	3759	3759	
2,85	2,85	3509	3509	$2\nu_3+\nu_4$
2,91	2,91	3436	3436	
3,19	3,17	3135	3135	$\nu_1+\nu_3+\nu_4$
3,31	3,30	3021	3030	
3,54	3,53	2825	2833	$2\nu_3$
3,63	3,63	2755	2755	
4,07	4,05	2457	2469	$\nu_1+\nu_3$
4,15	4,13	2410	2421	
4,33	4,33	2309	2309	$\nu_3+\omega_8$
4,70	4,69	2128	2132	$\nu_3+\nu_4$
4,78	4,77	2092	2096	
5,27	5,26	1897	1901	$\nu_1+\nu_2$
5,45	5,40	1835	1852	temperaturabhängig
5,60	5,58	1785	1792	$\nu_1+\nu_4$
5,70	5,70	1754	1754	$2\omega_8$
—	6,08	—	1645	
6,45	6,26	1550	1597	
7,10	7,08	1409	1417	ν_3
7,72	7,72	1295	1295	temperaturabhängig
8,50	8,43	1176	1186	
—	9,41	—	1063	ν_1
9,60	9,55	1042	1047	Gitterschwingungen und
9,96	9,85	1004	1015	Kombinationen damit. Alle
10,25	10,17	996	983	besonders temperaturemp-
10,52	10,52	950	950	findlich
10,80	10,76	926	929	
11,27	11,15	887	897	
—	11,50	—	869	
11,96	11,96	836	836	ν_2
12,30	12,28	813	814	
12,65	12,55	790	797	temperaturabhängig
13,80	13,78	725	726	ν_4
15,30		654		
15,85		631		

ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 sind die Grundschwingungen freier NO_3-Ionen. Diese Bezeichnungen stehen hier auch für die Schwingungen, welche durch Symmetrieerniedrigung oder Kopplung daraus entstehen. ω_8 bedeutet eine Gitterschwingung[11].

[16] Schäfer, Cl., F. Matossi u. H. Aderhold: Z. Physik **65**, 289 (1930).

[17] Pattabhiramayya, P.: Proc. Ind. Acad. Sci. A **7**, 229 (1938).

vorliegenden Ultrarot-Spektrums (s. hierzu auch[18]) mit dieser Analyse ergibt bei Zimmertemperatur gute Übereinstimmung. Die Typen der zahlreichen Oberschwingungen und ihre Ultrarot-Aktivität sind in Tabelle 9 angegeben. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist relativ gut. Nur bei $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ und $\nu_1 + 2\nu_3$ findet man je eine Bande zuviel.

Wegen der örtlichen Symmetrie D_3 der NO_3-Ionen im Kristall sollte die total-symmetrische Pulsationsschwingung ν_1 in der Näherung unseres Modells keinesfalls aktiv sein. Im Gegensatz dazu tritt aber beim Abkühlen des Kristalls bei 1063 cm^{-1} eine Absorptionsbande auf (Tabelle 10).

5. Reichweite der benützten Näherung

Das benützte Modell gibt trotz seiner Einfachheit viele Eigenschaften der inneren Kristallschwingungen richtig wieder. Insbesondere liefert es im allgemeinen die Aktivität und den Entartungsgrad der Molekelschwingungen sowie deren Kopplungsauspaltungen im Kristall. Doch zeigt es sich, daß verschiedene Einzelheiten schon bei so einfachen Kristallen wie $NaNO_3$ nicht erfaßt werden. Bei Zimmertemperatur ist dort die Anzahl der beobachteten Oberschwingungen zu groß. Man könnte diese Zahl erklären durch die Annahme, daß die zweifache Entartung der Schwingung ν_3 durch Störungen, die in unserem Modell nicht beachtet werden, aufgehoben ist[8, 9]. Die Aktivität der totalsymmetrischen Pulsation ν_1 bei tiefen Temperaturen muß wohl auf den Einfluß äußerer Gitterschwingungen zurückgeführt werden, wenn man in Übereinstimmung mit dem bisher Bekannten ausschließen will, daß der Kristall beim Abkühlen eine Strukturumwandlung erleidet oder von vornherein nur pseudotrigonal ist.

Sind mehrere Systeme mit inneren Schwingungen im Kristall vorhanden, wie z. B. H_2O in den hydratisierten Nitraten oder NH_4 in Ammoniumnitrat[12] so wurden mehr „Koppelschwingungen" beobachtet als nach dem benützten Modell der Fall sein dürfte. Außerdem beeinflußt das Kristallwasser die Absorption der komplexen Anionen, was bei tiefen Temperaturen zum Vorschein kommt. Das Modell muß also erweitert werden, wobei Wechselwirkungen zwischen verschiedenen schwingungsfähigen Komplexen oder aber auch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Gitterzellen zu berücksichtigen wären. Hierzu ist die experimentelle Basis zur Zeit aber noch zu schmal[19, 8, 9].

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor HELLWEGE für die Anregung und Förderung der Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, sowie der Forschungsgesellschaft Kunststoffe und der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, für technische Unterstützung herzlich danken.

[18] SCHÄFER, CL., u. C. BORMUTH: Z. Physik **62**, 508 (1930).

[19] BORN, M., u. M. BRADBURN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **188**, 161 (1947).

Photo: Voss jr.

Walther Bothe.

WALTHER BOTHE, * 8. Januar 1891 — † 8. Februar 1957

Zeitschrift für Physik, Band 148 (1957) Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 281—297 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin

Über die Wirkung verschiedener Gase und Dämpfe auf die Halbleitereigenschaften aufgedampfter Bleiselenidschichten

Von

H. Gobrecht, F. Niemeck und K.-E. Boeters

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 19. Januar 1957)

Im ersten Teil wird der Einfluß von Quecksilberdampf auf die Dunkelleitung und die Photoleitung dünner, aufgedampfter Bleiselenidschichten behandelt. Mit steigendem Partialdruck des Quecksilberdampfes fällt die Photoempfindlichkeit monoton ab, während der Dunkelwiderstand der ursprünglich p-leitenden Schichten ein Maximum durchläuft. Dabei besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen den Werten der Dunkelleitfähigkeit und der absoluten lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung. Bei Annahme verhältnismäßig einfacher Störstellenreaktionen ist eine quantitative Deutung dieses Zusammenhanges möglich.

Im zweiten Teil wird die Abhängigkeit der Photoleitung und der Dunkelleitung dünner PbSe-Schichten vom Druck verschiedener permanenten Gase untersucht. Während die Dunkelleitung praktisch konstant bleibt, nimmt die Photoleitung mit steigendem Druck aller verwendeten Gase in gleicher Weise ab. Zwischen der Abnahme der Photoleitung und dem Gasdruck besteht ein Zusammenhang nach Art der Langmuirschen Adsorptionsisotherme. Die beobachteten Wirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Photoleiter werden durch die Polarisation adsorbierter Gaspartikeln an der Oberfläche des Halbleiters gedeutet.

A. Der Einfluß von Quecksilberdampf

1. Einleitung. Über die elektrischen und lichtelektrischen Vorgänge in Einkristallen von PbS, PbSe und PbTe ist durch die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten ([*9*], [*10*], [*12*], [*14*]) schon eine recht weitgehende Klarheit erzielt worden. Demgegenüber sind diese Vorgänge in dünnen, mikrokristallinen Schichten der genannten Substanzen trotz des sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials noch in vielen Punkten ungeklärt. So ist es bisher nicht möglich, sicher zwischen den verschiedenen Modellvorstellungen zu unterscheiden, welche die Ursachen der im Vergleich zu Einkristallen großen Ultrarotempfindlichkeit der PbS-, PbSe- und PbTe-Schichten zu erklären versuchen.

Auf Grund ihrer Beobachtungen waren Sosnowski, Starkiewicz und Simpson [*17*] zu der Ansicht gekommen, daß die große Photoempfindlichkeit überwiegend auf der Wirkung des Lichtes an interkristallinen Sperrschichten der polykristallinen Schichten beruhe. Dieses Modell ist von anderen Autoren aufgegriffen und weiterentwickelt

worden, so daß die ausführliche Diskussion der Arbeiten über infrarotempfindliche Photoleiter, die R. A. Smith [*15*] im Jahre 1953 veröffentlicht hat, dem „Sperrschichtmodell" sehr deutlich den Vorzug gibt. Schon im folgenden Jahre 1954 kommt R. A. Smith [*16*] jedoch zu der Ansicht, daß die „Volumeneffekte" auch bei dünnen Schichten die größere Rolle spielen. Entscheidend dafür war das Argument, auf das T. S. Moss [*13*] 1955 erneut hingewiesen hat, daß die Quantenausbeute bei den Schichten vom PbS-Typ durchweg als nahezu Eins gemessen worden ist. Bei einem Überwiegen der Sperrschichteffekte sollten auch Quantenausbeuten, welche größer sind als Eins, zu beobachten sein. Es mußte nun also angenommen werden, daß die besondere Struktur der dünnen Schichten eine größere Lebensdauer der lichtelektrisch erzeugten Ladungsträger gegenüber derjenigen im Einkristall verursacht.

Nun haben wir bei der Herstellung und weiteren Untersuchung von PbSe-Schichten beobachtet, daß die Photoleitung und der Dunkelwiderstand solcher Schichten sehr stark und in reproduzierbarer Weise auf die Wirkung von Quecksilberdampf reagieren. Die genauere Untersuchung dieser Vorgänge hat eine Beziehung zwischen der Photoleitung und der Dunkelleitung ergeben, aus der sich Schlüsse auf den Mechanismus der Photoleitung ziehen ließen. Zur Verallgemeinerung des Resultates wurden analoge Versuche auch mit Joddampf ausgeführt, der eine vom Quecksilberdampf verschiedene Wirkung erwarten ließ.

Im allgemeinen ist es schwierig, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Halbleiters vom Grad der Dotierung mit einer Fremdsubstanz zu messen. Für jede Dotierung ist zumindest bei Einkristallen eine gesonderte Präparation erforderlich, darüber hinaus macht die Bestimmung der Störstellenkonzentration erhebliche Schwierigkeiten. Die beschriebenen Versuche an dünnen photoleitenden PbSe-Schichten erlaubten hingegen, an ein und derselben Probe eine kontinuierlich sich ändernde Störstellenkonzentration zu erzielen und messend zu verfolgen. Auf Grund der gleichzeitigen Messung von Photoleitung und Dunkelleitfähigkeit war es möglich, die Störstellenkonzentration selbst zu eleminieren. Beim Vergleich der Messungen mit der rechnerisch gewonnenen Abhängigkeit von einer variablen Störstellenkonzentration gelangt man zu Rückschlüssen auf die Richtigkeit des Modells, das dem Zusammenhang von Photoleitung und Dunkelleitfähigkeit zugrunde gelegt wurde.

2. Experimentelles. Das Material für die Untersuchungen bildeten Schichten, die nach dem von H. Gobrecht, F. Niemeck und F. Speer [*4*] entwickelten Verfahren hergestellt wurden. Dabei werden im Vakuum nacheinander Selen und Blei auf einen Glasträger aufgedampft, der sich auf Zimmertemperatur befindet. Anschließendes Tempern und Formieren baut aus den Elementen die Verbindung auf und entwickelt die Photoleitfähigkeit. Für die im folgenden geschilderten Versuche wurden

die PbSe-Schichten erst benutzt, nachdem sie durch Liegen an Luft natürlich gealtert waren.

Das Schema der Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die Messung der Photoleitfähigkeit erfolgte nach der Wechsellichtmethode bei 130 Hz Impulsfrequenz und 40 Hz Bandbreite des Meßverstärkers. Zugleich mit der Photoleitung konnte die Dunkelleitung durch Strom-Spannungsmessung ermittelt werden.

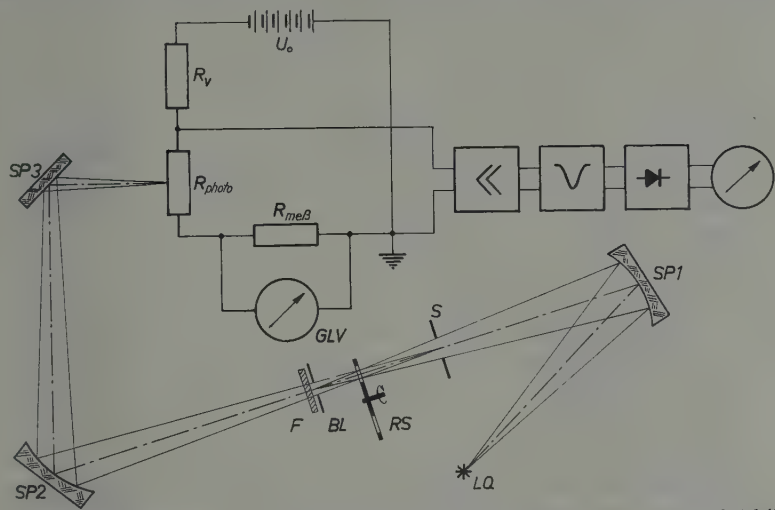


Fig. 1. Elektrische und optische Meßanordnung. U_0 Treibspannung; R_v Vorwiderstand; R_{photo} Photoleiter; $R_{meß}$ Meßwiderstand; *GLV* Multiflex-Galvanometer; *LQ* Lichtquelle; *SP* 1, 2, 3 Spiegel; *S* Spalt; *RS* Rotierender Sektor; *BL* Irisblende; *F* UG 6-Filter

Um die PbSe-Schichten verschiedenen Dampfdrucken von Quecksilber aussetzen zu können, wurden sie in einen evakuierten Glaskolben eingeschlossen. Er hatte die in Fig. 2 skizzierte Gestalt.

Die zu untersuchenden PbSe-Schichten wurden auf ein Glasgestell (*2*) montiert. Um eine Reaktion der Dämpfe mit dem Metall weitgehend zu verhindern, wurden die Stromdurchführungen soweit möglich mit Glas, an den übrigen Stellen mit Hydrokollag überzogen. Das Gestell mit der PbSe-Schicht wurde in den Glaskolben eingeschmolzen, der vor dem Abziehen von der Pumpe mehrere Stunden bei 100° C ausgeheizt wurde.

In dem senkrechten Rohransatz des Meßkolbens befand sich eine mit Quecksilber gefüllte, dünnwandige Glasampulle (*5*), die unter Vakuum zugeschmolzen worden war. Ein mit Glas überzogenes Stück Rundeisen (*6*) konnte zum gegebenen Zeitpunkt magnetisch aus seiner Ruhelage gehoben werden, um die Glasampulle zu zertrümmern. Dadurch wurde der Quecksilberdampf freigegeben. Der untere Teil des Rohransatzes mit der Ampulle tauchte in ein mit Bleispänen gefülltes Becher-

glas (7) (Bleibad). In dieser Anordnung wurden die Versuche folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde das Bleibad mit flüssiger Luft solange abgekühlt, bis die Substanz im Inneren der Glasblase die Temperatur des Bades angenommen hatte. Dann wurde die Ampulle mittels des Eisenstückes zertrümmert. Mit steigender Temperatur des Bades erhöhte sich der Dampfdruck der eingebrachten Substanz im Versuchsgefäß. Die auftretenden Änderungen von Dunkelleitung und Photoleitung der PbSe-Schichten wurden laufend gemessen.

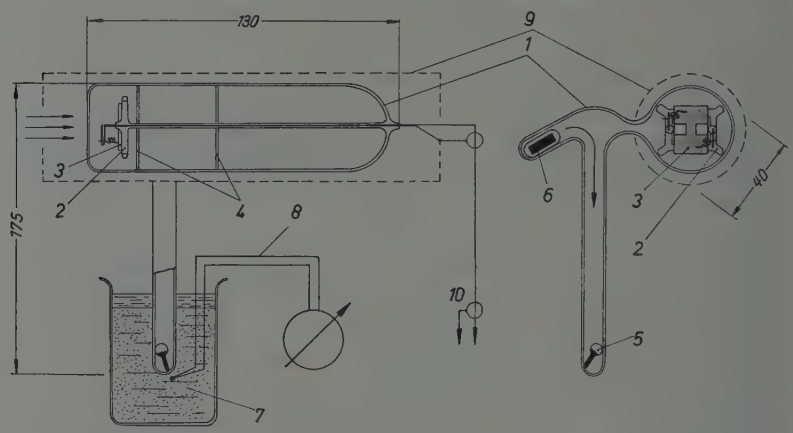


Fig. 2. Seitenansicht und Aufsicht des Versuchsgefäßes (schematisch). *1* Evakuierter Glaskolben, *2* Glasgestell, *3* Photoleiter mit Glasunterlage, *4* Glimmerstützen, *5* Ampulle mit Substanz, *6* Fallgewicht, *7* Bleischrot, *8* Thermoelement, *9* Abschirmzylinder, *10* Meßleitung

Die Fig. 3 zeigt den Verlauf der Meßgrößen während eines Versuches. In Abhängigkeit von der Zeit $t\,[h]$ sind aufgetragen, 1. die Temperatur ϑ [°C] des Bleibades als Maß für den Quecksilberdampfdruck im Meßgefäß, 2. der Dunkelwiderstand $R_D\,[\mathrm{M\Omega}]$ und 3. die relative lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung* δ_L der PbSe-Schicht. Zum Zeitpunkt $t=0$ war die Quecksilber enthaltende Glasampulle zertrümmert worden. Es ist aus der Fig. 3 zu erkennen, daß mit steigender

* Das bei der Wechsellichtmethode gemessene Signal u_s ist der relativen lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung des Photoleiters direkt proportional:

$$u_s = f \cdot U_0 \cdot \frac{\sigma_H - \sigma_D}{\sigma_D} = f \cdot U_0 \cdot \delta_L, \tag{1}$$

wobei σ_H und σ_D bzw. die Leitfähigkeit bei Beleuchtung und im Dunklen, U_0 die am Photowiderstand und am Vorwiderstand gemeinsam liegende Gleichspannung (Treibspannung) und f ein vom Dunkelwiderstand des Photoleiters abhängender Faktor zur Anpassung an den Eingangswiderstand des Verstärkers sind. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Änderungen des Widerstandes klein sind gegen den Dunkelwiderstand und daß Vorwiderstand und Dunkelwiderstand des Photoleiters gleich groß sind.

Temperatur des Bleibades — und somit steigendem Hg-Dampfdruck im Meßgefäß — die relative lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung δ_L monoton absinkt, während der Dunkelwiderstand R_D zunächst stark ansteigt, um nach Durchlaufen eines Maximums weit unter den Ausgangswert zu sinken.

Der Verlauf des Dunkelwiderstandes bzw. der Dunkelleitfähigkeit unter Einwirkung des Quecksilberdampfes ist verhältnismäßig leicht zu

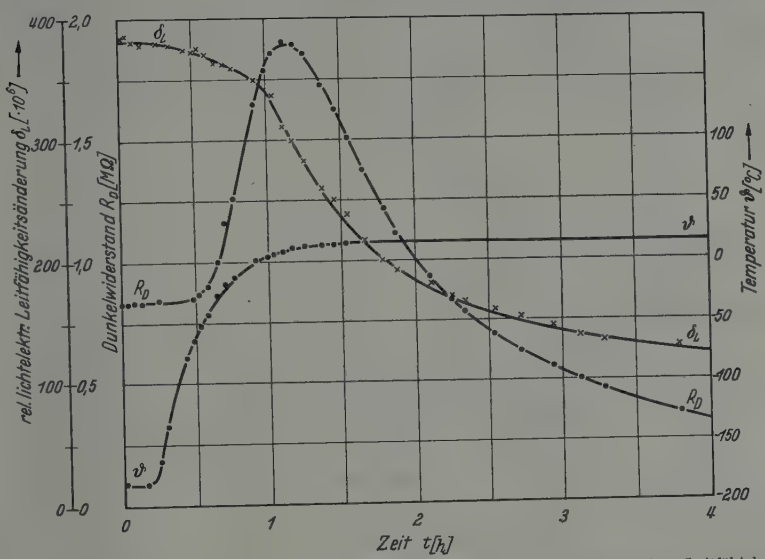


Fig. 3. Zeitliche Abhängigkeit des Dunkelwiderstandes R_D, der relativen lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung δ_L und der Temperatur ϑ des Quecksilbers

deuten. Die verwendeten PbSe-Schichten sind, bedingt durch das Herstellungsverfahren, im Ausgangszustand p-leitend. Als Folge der Quecksilberkonzentration im Gasraum diffundiert Quecksilber in das PbSe-Gitter und bildet z.B. nach der Reaktion $Hg = Hg^+ + e^-$ Donatorenzentren. Mit steigender Konzentration des Quecksilbers wird daher ein Wechsel des Leitungstyps von p- zur n-Leitung beobachtet, wobei ein quasieigenleitender Bereich mit einem Widerstandsmaximum durchlaufen wird.

Die Wirkung des Quecksilbers auf die Photoleitung läßt sich nicht ohne weiteres vorhersehen, da, wie einleitend schon ausgeführt wurde, bisher nicht bekannt ist, an welche besonderen Eigenschaften der PbSe-Schicht die Photoempfindlichkeit geknüpft ist. Die Fig. 4 zeigt nun den unmittelbaren Zusammenhang zwischen Dunkelleitfähigkeit und Photoleitung, wie er sich aus den Messungen der Fig. 3 ergibt, sofern die Zeitabhängigkeit eleminiert wird. Um eine klare Trennung der Variablen

zu erreichen, ist die Photoleitung hier (Fig. 4) als absolute lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_L = \sigma_H - \sigma_D$ der Dunkelleitfähigkeit σ_D gegenübergestellt worden. Die Fig. 4 verrät eine Gesetzmäßigkeit zwischen Photoleitung und Dunkelleitfähigkeit, die einer theoretischen Deutung zugänglich erscheint.

3. Deutung der Meßergebnisse. Zur Deutung der Versuchsergebnisse soll das folgende Modell diskutiert werden:

Die Dunkelleitung der PbSe-Schichten sei bestimmt durch eine Akzeptorenkonzentration $[A]$ und eine Donatorenkonzentration $[D]$.

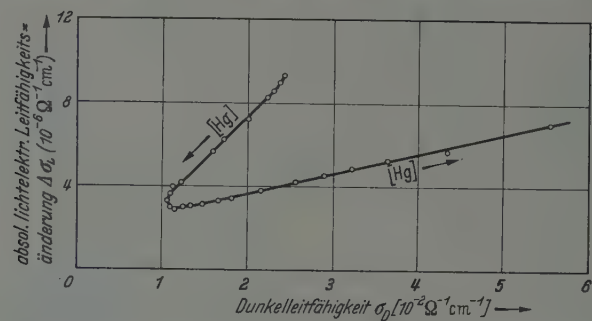


Fig. 4. Absolute lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_L$ in Abhängigkeit von der durch Quecksilber-Einwirkung veränderten Dunkelleitfähigkeit σ_D

Die thermische Erzeugung von Ladungsträgern aus diesen Störstellen erfolge gemäß

$$A^- + \oplus \rightleftarrows A^\times \tag{2}$$

im Falle der Akzeptoren und gemäß

$$D^+ + \ominus \rightleftarrows D^\times \tag{3}$$

im Falle der Donatoren. Dabei gelten die Massenwirkungsgesetze

$$\frac{p \cdot [A^-]}{[A^\times]} = K_1; \quad (4) \qquad \frac{n \cdot [D^+]}{[D^\times]} = K_2 \quad (5)$$

sowie die Störstellen-Bilanzen

$$[A^-] + [A^\times] = [A] \quad \text{und} \quad [D^+] + [D^\times] = [D]. \tag{6), (7}$$

Darüber hinaus müssen die Bedingung des thermischen Gleichgewichtes zwischen Elektronen und Defektelektronen

$$n \cdot p = n_i^2 \tag{8}$$

und die Bedingung der Elektroneutralität

$$n + [A^-] = p + [D^+] \tag{9}$$

erfüllt sein.

Das System der sechs Gln. (4) bis (9) läßt sich durch Eliminieren der Konzentrationen $[A^{\times}]$, $[A^{-}]$, $[D^{\times}]$ und $[D^{+}]$ auf die beiden Gleichungen

$$p - n = \frac{[A]}{1 + p/K_1} - \frac{[D]}{1 + n/K_2} \tag{10}$$

und

$$n \cdot p = n_i^2 \tag{11}$$

reduzieren.

Die Zusammenfassung beider Gleichungen führt zu einer Beziehung, aus der die Konzentrationen n und p der Ladungsträger als Funktion der festen, vorgegebenen Akzeptorenkonzentration $[A]$ und einer variablen Donatorenkonzentration $[D]$ ermittelt werden können. Zur numerischen Lösung wurde zunächst gesetzt

$$\mu_n = \mu_p = \mu,$$

was nach Angaben von R.A. Smith [*16*] berechtigt ist.

Dadurch folgt

$$\sigma_i = 2 \cdot e \cdot \mu \cdot n_i.$$

Die variable Donatorenkonzentration $[D]$ wurde durch eine neue Variable ξ gemäß

$$\xi = [D]/[A]; \qquad [A] = \text{const}$$

ersetzt. Die Konstanten wurden wie folgt angenommen*

$$[A] = 7{,}2 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$$
$$n_i = 3{,}6 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$$
$$K_1 = K_2 = K = 3{,}6 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}.$$

In der Fig. 5 ist der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen n/n und p/n_i einerseits und der Variablen ξ andererseits dargestellt, wenn man die Gl. (10) und (11) näherungsweise (gestrichelte Linien) für verschiedene Bereiche von ξ (A, B und C; Fig. 5) löst. Die Dunkelleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Variablen ξ ergibt sich dann aus

$$\sigma_D = e \cdot \mu \cdot [n(\xi) + p(\xi)] = \frac{1}{2} \cdot \sigma_i \left[\frac{n(\xi)}{n_i} + \frac{p(\xi)}{n_i}\right]. \tag{12}$$

Die entsprechenden Beziehungen für die Photoleitung werden auf analogem Wege gewonnen. Im Gleichgewicht ist die Zahl Δn_L der

* Die Inversionsdichte n_i wurde berechnet für einen mittleren Bandabstand im PbSe von $\Delta E = 0{,}34$ eV (Smith [*16*]) und Zimmertemperatur. Die feste Akzeptorenkonzentration $[A]$ ergibt sich mit der Annahme, daß die Anfangskonzentration der Löcher $p_0 \approx 100 \cdot n_i$ beträgt, aus Gl. (10). Die Abschätzung der Konstanten $K_1 = K_2 = K$ entspricht einer Lage der Störterme von $\Delta \varepsilon = 0{,}1$ eV oberhalb bzw. unterhalb der entsprechenden Bandkante. — Die verschiedenen Annahmen, die zur Berechnung der Konstanten führen, erscheinen plausibel. Die Größe der Konstanten ist überdies für die Rechnung selbst nicht kritisch.

lichtelektrisch zusätzlich erzeugten Ladungsträger der Erzeugungsrate g_L und der Lebensdauer der Ladungsträger τ proportional:

$$\Delta n_L = g_L \cdot \tau. \tag{13}$$

Vernachlässigt man direkte Rekombinationen über die Breite der verbotenen Zone, so ist die Lebensdauer τ von der thermischen Geschwindigkeit v der Ladungsträger, der Konzentration $[F]$ der Rekombinationszentren und dem Wirkungsquerschnitt s der Rekombinationszentren für den Einfang von Ladungsträgern abhängig:

$$\tau = \frac{1}{v \cdot s \cdot [F]}, \tag{14}$$

also geht Gl. (13) über in

$$\Delta n_L = \frac{g_L}{v \cdot s \cdot [F]}.$$

Für Elektronen und Defektelektronen kann man getrennt

$$\Delta n_L = \frac{g_L}{v} \cdot \frac{1}{s_n^a [A^\times]} \tag{15}$$

und

$$\Delta p_L = \frac{g_L}{v} \cdot \frac{1}{s_p^d [D^\times]} \tag{16}$$

schreiben. Dabei sind s_n^a bzw. s_p^d die Wirkungsquerschnitte der Störstellen A für den Einfang von Elektronen bzw. der Störstellen D für den Einfang von Defektelektronen. Da man voraussetzen kann, daß die lichtelektrisch erzeugten Ladungsträger von den thermisch erzeugten nicht unterschieden werden können, müssen für sie ebenfalls die Gln. (2) bis (9) gültig sein. Dadurch ist es wieder möglich, die Konzentrationen $[A^\times]$ und $[D^\times]$ durch $[A]$ und $[D]$ zu ersetzen. Benutzt man ferner wieder die Konstanten, wie sie vorher angenommen wurden, und führt man die Variable ξ ein, so gilt schließlich wegen

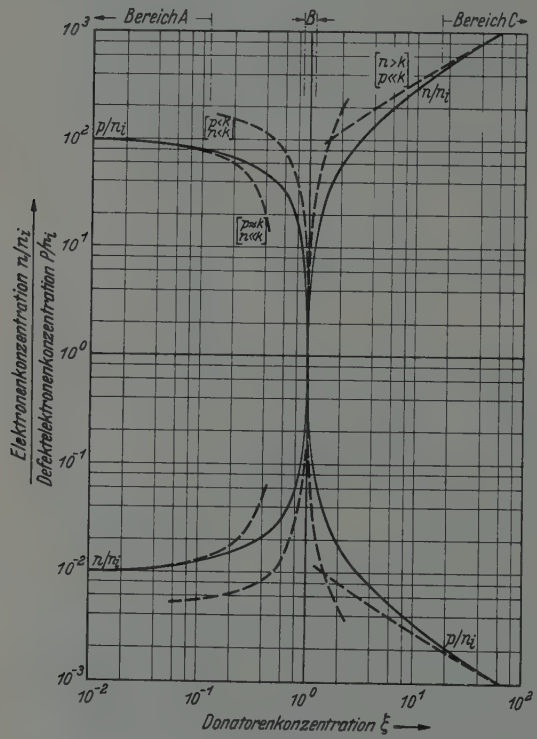


Fig. 5. Konzentration der Elektronen n/n_i und der Defektelektronen p/n_i in einem Defektleiter in Abhängigkeit von einer variablen Donatorenkonzentration ξ

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n}\right)_p \cdot dn + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_n \cdot dp$$

für die absolute lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung

$$\Delta\sigma_L = C \cdot \left[\frac{n(\xi)}{n_i} + \frac{b}{\xi} \cdot \frac{p(\xi)}{n_i}\right]. \tag{17}$$

Hierin ist C die Zusammenfassung verschiedener Konstanten gemäß

$$C = e \cdot \frac{\mu}{v} \cdot g_L \cdot \frac{K}{n_i} \cdot \frac{1}{s_n^a \cdot [A]},$$

ferner

$$b = s_n^a / s_p^d$$

und

$$v = v_n = v_p.$$

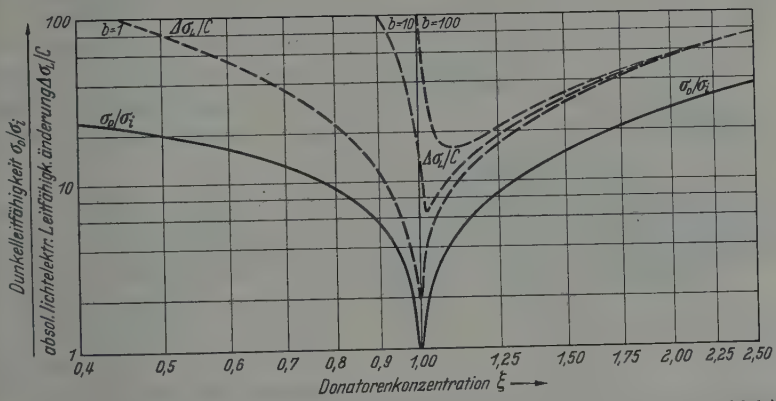


Fig. 6. Dunkelleitfähigkeit σ_D und absolute lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_L$ eines Defektleiters in Abhängigkeit von einer variablen Donatorenkonzentration ξ im Bereich der Quasi-Eigenleitung

In der Fig. 6 sind nun die Dunkelleitung, wie sie aus der Beziehung (12) folgt und die Photoleitung gemäß Gl. (17) gemeinsam innerhalb des hier interessierenden Bereiches der Quasi-Eigenleitung, $[D] \approx [A]$, für

$$0{,}4 < \xi < 2{,}5$$

dargestellt worden. Man erhält für $\Delta\sigma_L/C$ eine Kurvenschar, da über den Zahlenwert des Parameters b keine plausiblen Annahmen möglich sind.

Indem man aus Fig. 6 die zu gleichen ξ-Werten gehörenden Werte von $\Delta\sigma_L/C$ und σ_D/σ_i abliest, kann man den gesuchten Zusammenhang

$$\Delta\sigma_L/C = f(\sigma_D/\sigma_i)_{b=\text{const}}$$

gewinnen. In der Fig. 7 sind einige der Kurven, wie sie sich für $b = 1$, $b = 5$, $b = 10$ ergeben, dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile zeigen an, wie die Kurven mit steigendem Donatorengehalt durchlaufen werden.

Aus dieser Schar kommt nun die Kurve für $b = 3$ (Fig. 8) der gemessenen Kurve am nächsten. Durch eine Parallelverschiebung lassen sich

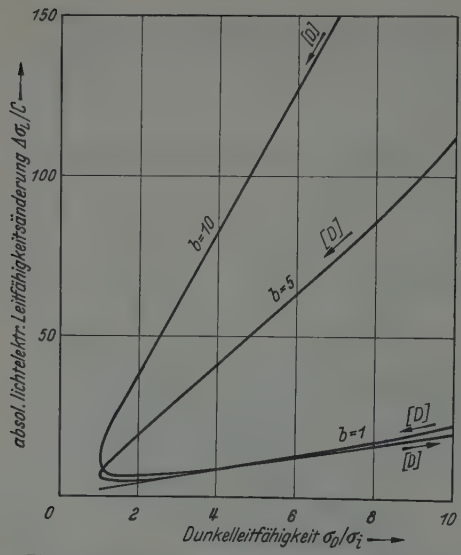


Fig. 7. Abhängigkeit der absoluten lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_L$ eines Defektleiters von der durch steigende Donatorenkonzentration ξ veränderten Dunkelleitfähigkeit σ_D für drei verschiedene Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte $b = 1, 5, 10$

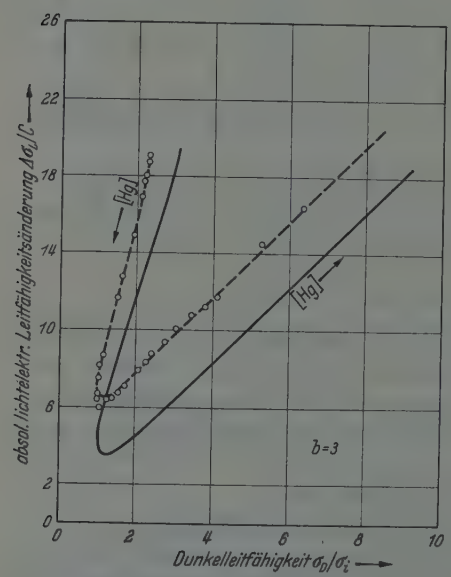


Fig. 8. Abhängigkeit der absoluten lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_L$ eines Defektleiters von der durch steigende Donatorenkonzentration [Hg] veränderten Dunkelleitfähigkeit σ_D (Vergleich der Meßpunkte mit der theoretisch gewonnenen Kurve)

die gemessene und die berechnete Kurve völlig zur Deckung bringen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Vorstellungen, die den angedeuteten Rechnungen zugrunde liegen, im wesentlichen zutreffen werden. Die noch bestehende Abweichung zwischen Rechnung und Messung (die durch eine Variation der Konstanten nicht behoben werden kann) wird in erster Linie auf Oberflächeneffekte zurückgeführt werden müssen, die in der Rechnung nicht berücksichtigt worden sind.

4. Versuche mit Jod. Führt man entsprechende Versuche unter Verwendung von Jod-Dampf an Stelle von Quecksilber durch, so beobachtet man den in Fig. 9 dargestellten Zusammenhang zwischen Photo- und Dunkelleitung.

Der obere, mit steigender Jodkonzentration zuerst durchlaufene Ast der Kurve entspricht einer Zunahme der Akzeptorenkonzentration, wenn der Einbau der Jodatome in das p-leitende PbSe-Gitter unter Elektronenaufnahme gemäß etwa der Reaktionen

$$J + e^- \rightleftarrows J^-$$

oder

$$J^- + e^- \rightleftarrows (J^-)^-$$

erfolgt. Theoretisch wird dieser Vorgang gleichfalls durch die Fig. 7 bestätigt, wenn berücksichtigt wird, daß eine Akzep-

torenvermehrung (bei festgehaltener Donatorenkonzentration) einer Abnahme von $\xi = [D]/[A]$ entspricht.

Der untere Ast der Kurve (Fig. 8), der in Richtung auf den Koordinatenursprung verläuft, gehört jedoch zu einem neuen, durch die Rechnungen nicht erfaßten Vorgang, nämlich der Umwandlung des PbSe-Gitters in PbJ_2 entsprechend

$$PbSe + J_2 \rightarrow PbJ_2 + Se\uparrow,$$

wobei Dunkelleitfähigkeit und Photoleitung in gleicher Weise zum Verschwinden gebracht werden.

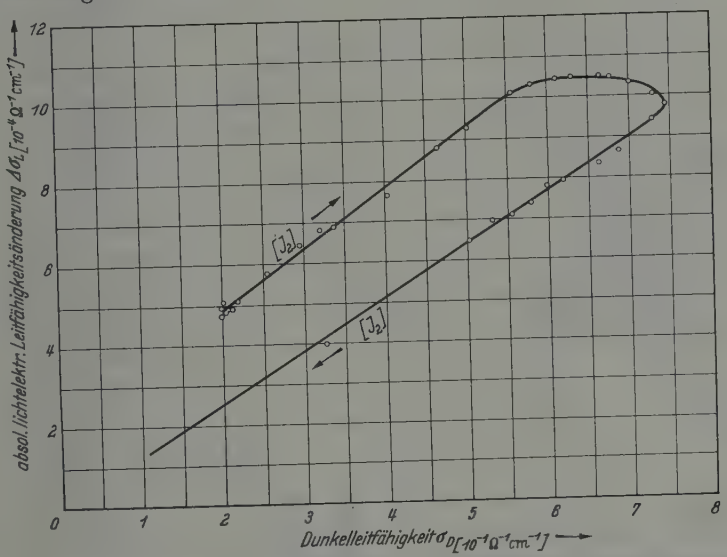


Fig. 9. Absolute lichtelektrische Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_L$ in Abhängigkeit von der durch Jod-Einwirkung veränderten Dunkelleitfähigkeit σ_D

B. Der Einfluß von permanenten Gasen

1. Einleitung. Über die Wirkung permanenter Gase auf halbleitende Verbindungen ist von mehreren Autoren berichtet worden. So untersuchten Bevan und Anderson [*2*], Hauffe [*5*], [*6*] und Heiland [*7*] den Einfluß von Sauerstoff, Mollwo [*11*] den Einfluß von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit von Zinkoxyd-Kristallen. Sie stellten Abhängigkeiten vom Druck der Gase fest, die sich durch eine geeignete Reaktionskinetik deuten ließen.

Daneben liegen Untersuchungen von Suhrmann und Schulz [*18*] vor über den Einfluß von Gasen auf die Leitfähigkeit dünner, aufgedampfter Metallschichten. Sie fanden, daß die Leitfähigkeit je nach der Gasart entweder zu- oder abnimmt, je nachdem, ob die Elektronenhülle

der adsorbierten Gaspartikeln Elektronen vom Metall aufnimmt oder an das Metall abgibt. Bei Adsorption von Edelgasen beobachteten sie keine Wirkung.

Schließlich seien hier die Arbeiten von Brattain und Garrett [3], Bardeen und Morrison [1] u. a. erwähnt, die gezeigt haben, daß durch Änderung der umgebenden Gasatmosphäre der Dipolcharakter von Oberflächensperrschichten an Ge-Kristallen reversibel beeinflußt werden kann.

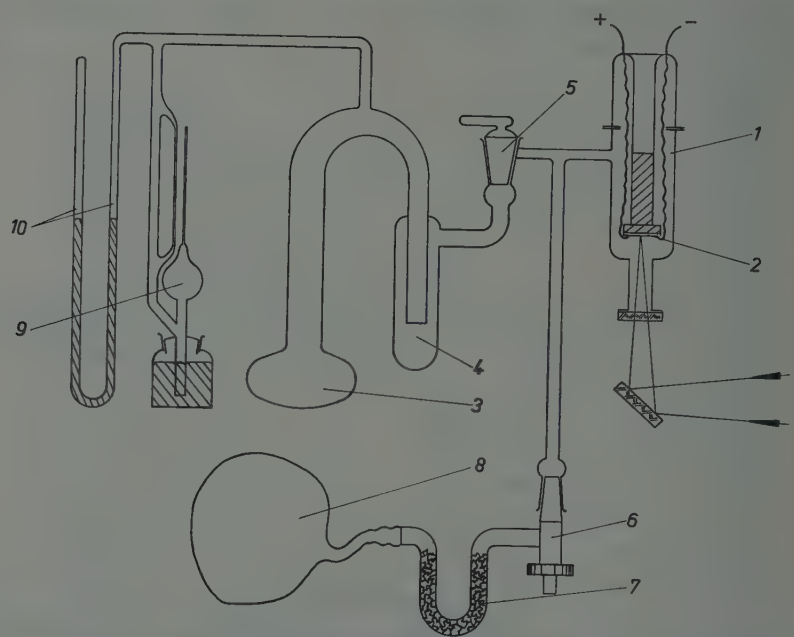


Fig. 10. Skizze der Vakuumapparatur für die Versuche mit permanenten Gasen. *1* Versuchsgefäß, *2* Photoleiter, *3* Diffusionspumpe, *4* Kühlfalle, *5* Absperrhahn, *6* Nadelventil, *7* Silika-Gel, *8* Gasballon, *9* MacLeod-Manometer, *10* Schenkelmanometer

Bei unseren Versuchen mit infrarotempfindlichen PbSe-Schichten hatte sich gezeigt, daß die Photoempfindlichkeit dieser Schichten deutlich vom Luftdruck im Versuchsgefäß abhängt. Durch eine genauere Untersuchung dieser Abhängigkeit vom Gasdruck, insbesondere bei Verwendung verschiedener Gase, sollte festgestellt werden, welcher der bereits an anderen Substanzen beobachteten Mechanismen der Gaseinwirkung im Falle der PbSe-Schichten vorliegt.

2. Experimentelles. Die Vakuumanlage, mit der die Versuche durchgeführt wurden, ist in Fig. 10 skizziert. In einem Glasgefäß (*1*) befindet sich die photoleitende PbSe-Schicht (*2*), die von unten durch ein CaF_2-Fenster belichtet werden kann. Dieses Gefäß ist über eine Kühl-

falle (*4*) an eine Vakuumpumpe angeschlossen und mit zwei Manometern (*9*) und (*10*) verbunden, mit denen der Druck im Bereich von 10^{-5} Torr bis Atmosphärendruck gemessen werden kann. Über ein Nadelventil (*6*) und ein Trockenrohr (*7*) konnte aus einer Gummiblase (*8*) Gas in die Apparatur eingelassen werden. Die zur Untersuchung benutzten PbSe-Schichten und die elektrische Meßanordnung entsprachen völlig den im Teil A dieser Arbeit beschriebenen.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß zunächst die ganze Anlage mehrfach mit dem Versuchsgas gespült wurde, um adsorbierte Reste fremder Gase soweit möglich zu entfernen. Schließlich wurde auf einen Druck kleiner als 10^{-5} Torr evakuiert, die Pumpe außer Betrieb gesetzt und nun stufenweise Gas in die Apparatur eingelassen. Nachdem jeweils Druckausgleich eingetreten war, wurden der Druck, die Photoleitung und die Dunkelleitung gemessen.

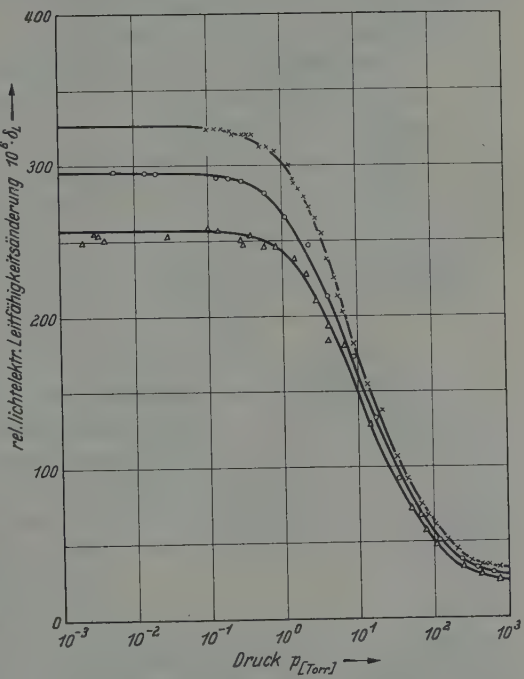


Fig. 11. Abhängigkeit der relativen lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung δ_L vom Druck p des Füllgases (Argon)

Die Versuche wurden mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Argon ausgeführt. Dabei ergaben sich qualitativ stets die gleichen Resultate. Der Dunkelwiderstand änderte sich praktisch nicht. Die Photoleitung besaß im Vakuum stets ihren Maximalwert und nahm bei jedem Gaseinlaß augenblicklich um einen gewissen Betrag ab. Die Abnahme konnte durch Druckverminderung rückgängig gemacht werden. Dabei ist der Zusammenhang zwischen dem Druck und der Photoleitung reversibel.

3. Meßergebnisse. In der Fig. 11 ist der typische Verlauf der Photoleitung δ_L während der Druckzunahme am Beispiel dreier Messungen mit Argon dargestellt. Wegen der unterschiedlichen Empfindlichkeit der PbSe-Schichten fallen die Kurven normalerweise nicht zusammen.

Um sie vergleichen zu können, müssen sie normiert werden und zwar sinnvollerweise auf den Maximalwert, der sich bei dem Druck $p = 0$ Torr

einstellen würde. Dieser Wert wird dadurch ermittelt, daß die Meßwerte für den Bereich kleiner Drucke in zweifach linearer Darstellung (s. Fig. 12)

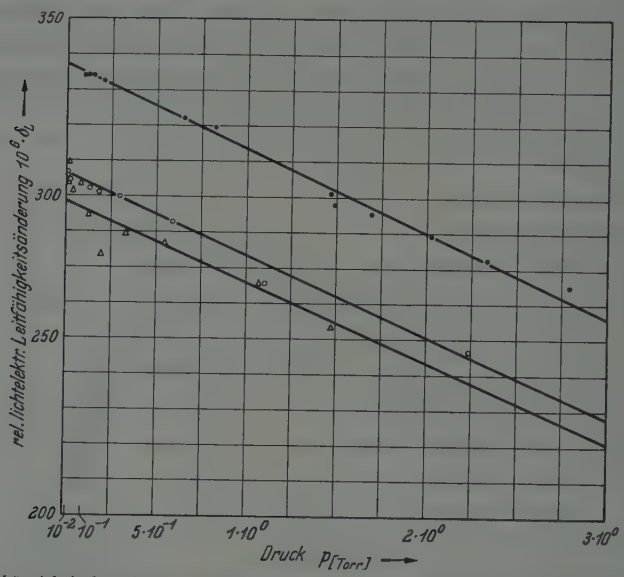


Fig. 12. Abhängigkeit der relativen lichtelektrischen Leitfähigkeitsänderung δ_L vom Druck p des Füllgases (Argon) in linearer Darstellung (für Drucke unterhalb 3 Torr)

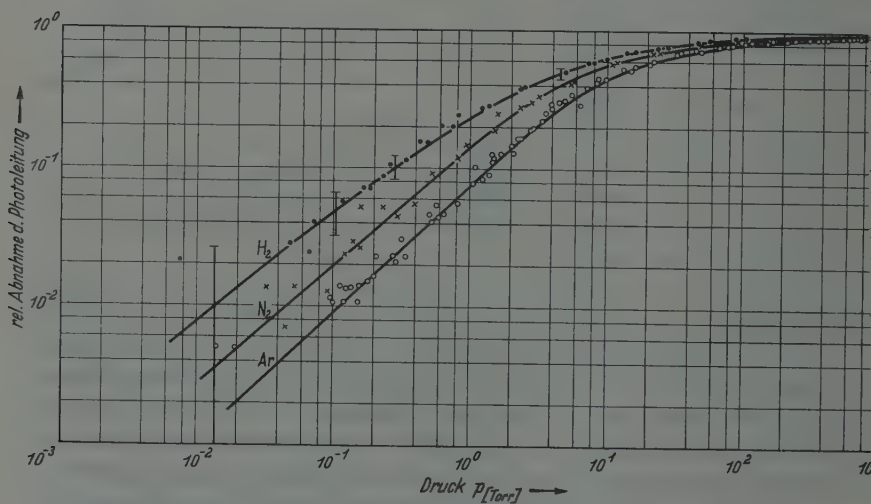


Fig. 13. Relative Abnahme der Photoleitung in Abhängigkeit vom Druck des Füllgases

aufgetragen und bis zum Druck $p = 0$ extrapoliert werden. Der so gewonnene Maximalwert der Photoleitung wird als $\delta_{L\,\max}$ bezeichnet. Für jeden Meßwert wird dann die relative Abnahme der Photoleitung gegen-

über diesem Maximalwert in der Form

$$\text{relative Abnahme der Photoleitung} = \frac{\delta_{L\,\max} - \delta_L}{\delta_{L\,\max}}$$

ermittelt. In doppeltlogarithmischer Darstellung ergeben sich dann Kurven, wie sie in Fig. 13 wiedergegeben sind. Dort sind die Meßwerte der Versuche mit Wasserstoff, Stickstoff und Argon an ein und derselben Schicht eingetragen worden. Die Werte für Luft und Sauerstoff würden in unmittelbarer Nachbarschaft der Stickstoffwerte liegen.

Ganz allgemein lassen sich diese Kurven durch eine Beziehung

$$\text{relative Abnahme der Photoleitung} = \frac{\delta_{L\,\max} - \delta_L}{\delta_{L\,\max}} = \gamma \cdot \frac{p^m}{\beta + p^m} \qquad (18)$$

beschreiben. Darin sind p der Druck des Gases, β und m Konstanten, die von der Gasart abhängen und γ eine Konstante, die außerdem von der Empfindlichkeit der jeweiligen PbSe-Schichten bestimmt wird.

Für den Fall, daß $m = 1$ ist, geht die rechte Seite der Gl. (18) in die Form der Langmuirschen Adsorptionsisotherme über. Das ist bei Argon praktisch der Fall, wo $m \approx 0{,}95$ gemessen wurde. Bei den Wasserstoffkurven ist die Abweichung vom Wert $m = 1$ am größten, wie die Tabelle 1 zeigt, in der die Werte der Konstanten β und m angegeben sind, wie sie im Mittel gefunden wurden.

Tabelle 1

Gas	β (Torr)	m
Ar . . .	10,5	0,95
N_2 . . .	6,6	0,90
Luft . .	5,9	0,90
O_2 . . .	5,8	0,90
H_2 . . .	3,4	0,68

4. Deutung der Versuchsergebnisse. Die Ähnlichkeit der Gl. (18) mit einer Adsorptionsisothermen, die Schnelligkeit, mit der die Photoleitung den Druckänderungen folgt und die qualitativ gleiche Wirkung aller verwendeten Gase legen eine Deutung der beobachteten Vorgänge durch einen Adsorptionsmechanismus nahe. In der Langmuirschen Adsorptionsisothermen

$$a = \gamma' \cdot \frac{p}{\beta' + p} \qquad (19)$$

stellt a die Zahl der adsorbierten Partikeln pro Flächeneinheit dar. Es genügt die Annahme, daß jede adsorbierte Partikel den Photoeffekt um den gleichen Betrag vermindert, um zunächst die Versuche mit Argon deuten zu können: die relative Abnahme des Photoeffektes muß dann der Flächendichte a proportional sein:

$$\text{relative Abnahme der Photoleitung} = \frac{\delta_{L\,\max} - \delta_L}{\delta_{L\,\max}} = \text{const} \cdot a. \qquad (20)$$

Die Verbindung von Gl. (20) und (19) führt auf die Gl. (18), sofern $m = 1$ ist.

Ein Übergang von Elektronen zwischen dem Halbleiter und den adsorbierten Partikeln ist unwahrscheinlich. Nach den Vorstellungen von SUHRMANN und SCHULZ [*18*] müßten Wasserstoff und Sauerstoff entgegengesetzte Wirkungen haben, während ein Elektronenübergang bei dem Edelgas Argon ausgeschlossen erscheint. Es bleibt nur die Annahme einer Polarisation der adsorbierten Atome bzw. Molekeln im Randfeld der Halbleiteroberfläche und zwar derart, daß der Schwerpunkt der positiven Ladungen der Halbleiteroberfläche näher gerückt wird, als der Schwerpunkt der negativen Ladung. Auf diese Weise werden an der Oberfläche zusätzliche Fangstellen für Elektronen erzeugt, die — entsprechend den im Teil A dieser Arbeit ausgeführten Vorstellungen — eine Verminderung der Photoleitung verursachen müßten. Daß von diesen Fangstellen nur der Photoeffekt, nicht auch die Dunkelleitung beeinflußt wird, erklärt sich daraus, daß die Erzeugung lichtelektrischer Ladungsträger wegen des exponentiellen Abklingens der Strahlungsintensität überwiegend an der Oberfläche der Schicht erfolgt, in dem gleichen Bereich also, in dem auch die zusätzlichen Fangstellen wirksam sind.

Die Abweichungen des Exponenten m von 1 bei den Molekelgasen (H_2, N_2, O_2 und Luft) findet seine einfachste Erklärung durch die Annahme, daß ein Teil der adsorbierten Partikeln nicht nur eine, sondern zwei Fangstellen erzeugt. Dies wäre z. B. bei einer teilweisen Dissoziation der Molekeln der Fall. Für Wasserstoff z. B. würden nämlich die Reaktionen

$$H_{2\,\mathrm{gas}} \rightleftarrows H_{2\,\mathrm{ads}}$$

und

$$H_{2\,\mathrm{ads}} \rightleftarrows 2\,H_{\mathrm{ads}}$$

wegen der daraus resultierenden Gleichgewichte

$$H_{\mathrm{ads}} = \sqrt{k \cdot H_{2\,\mathrm{ads}}} \sim (p^{\frac{1}{2}}_{H_2})_{\mathrm{gas}}$$

auf den Exponenten $m = 0{,}5$ hinauslaufen. Wahrscheinlicher als eine teilweise Dissoziation der Molekeln an der Oberfläche ist, daß im zeitlichen Mittel von den Molekelgasen wegen ihres doppelten Ladungsschwerpunktes mehr als ein Elektron pro adsorbierter Molekel festgehalten werden kann.

Die Annahme, daß die Wirkung der adsorbierten Gasmolekeln auf den Photoeffekt hauptsächlich durch deren Polarisation bedingt ist, kann noch durch die folgende Überlegung gestützt werden: Der Quotient aus Polarisierbarkeit α der Einzelmolekel und Molekelquerschnitt, d. h. die maximale Polarisation, die bei gleicher Feldstärke und dichtester Besetzung in monomolekularer Schicht pro Flächeneinheit auftreten kann, muß eine charakteristische Größe sein, die mit γ vergleichbar wäre.

Die Tabelle 2 zeigt die Berechnung von $\alpha/(2r)^2$ für die drei Gase ($2r$ = Molekeldurchmesser) nach Angaben aus Landolt/Börnstein [8]:

Tabelle 2

Gas	α (cm³)	$2r$ (cm)	$\alpha/(2r)^2$ (cm)	γ
Ar	$16{,}45 \cdot 10^{-25}$	$4{,}14 \cdot 10^{-8}$	$0{,}96 \cdot 10^{-9}$	0,897
O_2	16,0	3,96	1,02	0,920
H_2	7,9	2,04	1,91	1,020

Danach zeigt sich tatsächlich die gleiche Richtung der Zunahme von $\alpha/(2r)^2$ und γ. Da die verschiedenen Annahmen (dichteste Besetzung, gleiche Feldstärke, unveränderter Molekeldurchmesser im adsorbierten Zustand) nur im Idealfall gelten können, ist das unterschiedliche Maß der Zunahme von γ und $\alpha/(2r)^2$ bei den einzelnen Gasen nicht überraschend.

Wir möchten dankbar darauf hinweisen, daß diese Arbeit zum großen Teil aus Mitteln des ERP-Sondervermögens finanziert wurde.

Literatur

[1] Bardeen, J., u. S. R. Morrison: Physica, Haag **20**, 873 (1954). — [2] Bevan, D. J. M., and J. S. Anderson: Disc. Faraday Soc. **8**, 238 (1950). — [3] Brattain, W. H., u. C. G. B. Garrett: Physica, Haag **20**, 885 (1954). — [4] Gobrecht, H., F. Niemeck u. F. Speer: Naturwiss. **42**, 152 (1955). — [5] Hauffe, K.: Ann. Phys. (6) **8**, 201 (1951). — [6] Hauffe, K.: Z. Elektrochem. **56**, 363 (1952). — [7] Heiland, G.: Z. Physik **138**, 459 (1954). — [8] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I. 1951. — [9] Lawson, W. D.: J. Appl. Phys. **22**, 1444 (1951). — [10] Lawson, W. D.: J. Appl. Phys. **23**, 495 (1952). — [11] Mollwo, E.: Z. Physik **138**, 478 (1954). — [12] Moss, T. S.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **66**, 993 (1953). — [13] Moss, T. S.: Proc. Inst. Radio Engrs. **43**, 1869 (1955). — [14] Silvermann, S. I., and H. Levinstein: Phys. Rev. **94**, 871 (1954). — [15] Smith, R. A.: Adv. Phys. **2**, 321 (1953). — [16] Smith, R. A.: Physica, Haag **20**, 910 (1954). — [17] Sosnowski, L., J. Starkiewicz and O. Simpson: Nature, Lond. **139**, 818 (1947). — [18] Suhrmann, R., u. K. Schulz: Z. phys. Chem. **1**, 69 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 298—302 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Zur Isomerie von ^{114}Indium

Von

KLAUS-WERNER HOFFMANN *

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. Januar 1957)

Mit Hilfe eines Anthracen-Spaltkristall-Spektrometers wurde der totale Konversionskoeffizient α des ^{114}In ($T_{1/2} = 49$ Tage) gemessen und das K/L-Verhältnis abgeschätzt. Es ergaben sich die Werte $\alpha = 4{,}3 \pm 0{,}4$ und $K/L = 2{,}0 \pm 0{,}6$. Für dieses Isomer folgt daraus in Übereinstimmung mit früheren Messungen ein E 4-Übergang.

1. Einleitung

Nach LAWSON und CORK [*1*] besitzt das ^{114}In einen isomeren Zustand, der unter Aussendung einer stark konvertierten γ-Strahlung einer Energie von 191 keV und mit einer Halbwertszeit von 49 Tagen in den Grundzustand übergeht. Dieser zerfällt mit 1,2 min Halbwertszeit unter β-Emission (Maximalenergie 1,98 MeV) in den Grundzustand des ^{114}Sn. BOEHM und PREISWERK [*2*] stellten fest, daß das Indium mit einem Verzweigungsverhältnis von einigen Prozent auch durch K-Einfang und Positronenemission in verschiedene Zustände des ^{114}Cd übergeht. Das zur Zeit angenommene Zerfallsschema des ^{114}In^m findet sich bei GRODZINS und MOTZ [*3*] und BRAZOS und STEFFEN [*4*]. Danach existiert noch mit sehr geringer Intensität eine weiche β-Strahlung, die vom In-Grundzustand zu einem angeregten Zustand des ^{114}Sn führt.

BOEHM und PREISWERK [*2*] bestimmten zum ersten Male den Konversionskoeffizienten des In-Isomers und fanden $\alpha = 4{,}0 \pm 1{,}5$; das K/L-Verhältnis gaben sie mit $K/L = 1{,}1 \pm 0{,}1$ an. Nach einer weiteren, nicht sehr genauen Messung von anderer Seite [*5*] gelang STEFFEN [*6*] die Identifizierung des Überganges. Er erhielt für den K-Konversionskoeffizienten $\alpha_K = 2{,}2 \pm 0{,}2$ und für das K/L-Verhältnis $K/L = 1{,}10 \pm 0{,}05$, woraus er auf einen E 4-Übergang schließen konnte. Bestätigung fand dieser Schluß durch wiederholte Messungen des K/L-Verhältnisses [*7*] bis [*11*] und durch direkte Bestimmung des Kernspins des 49-Tage-Indiums [*12*].

Da ^{114}In^m nur in relativ geringer spezifischer Aktivität zu erhalten ist, könnten die vorliegenden, mit Hilfe von magnetischen Linsenspektrometern durchgeführten Messungen durch zu dicke Präparate gestört

* D 7 (Dissertation Göttingen 1956, Teil I).

worden sein. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit diese Messung mit einem Anthracen-Spaltkristall-Spektrometer wiederholt, das mit sehr geringen Präparatstärken auskommt. Mit seiner Hilfe wurde das β-Spektrum des $^{114}In^{m}$ aufgenommen, und aus dem Flächenverhältnis der Konversionslinie und des kontinuierlichen Spektrums wurde der Konversionskoeffizient ermittelt.

2. Meßmethode

Das Anthracen-Spaltkristall-Spektrometer wurde erstmals von Ketelle [*13*] angegeben. Es besteht aus einem Kristall, der in zwei Hälften zerteilt ist, zwischen die das zu untersuchende Präparat gebracht wird. Das geschah in der vorliegenden Arbeit durch direktes Auftragen der radioaktiven Substanz auf eine der beiden Hälften. Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch die benutzte Anordnung. Sie zählt die β-Teilchen in 4π-Geometrie, so daß man mit Aktivitäten von 10^{-5} mC auskommt. Die Selbstabsorption im Präparat ist daher vernachlässigbar klein. Außerdem sind Korrektionen, bedingt durch die Rückstreuung von Elektronen aus dem Kristall, nicht erforderlich. Die Anordnung hat den Nachteil, daß die vorhandenen γ-Quanten teilweise im Kristall absorbiert werden; der dadurch auftretende Fehler muß rechnerisch korrigiert werden.

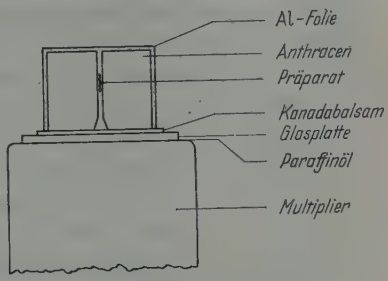


Fig. 1. Schnitt durch die benutzte Versuchsanordnung mit Anthracen-Spaltkristall und Multiplier

Die benutzten Anthracenkristalle* hatten die Form von Würfeln der Kantenlänge 1 cm und wurden mit einer feinen Säge halbiert. Durch Reiben auf einem mit Toluol getränkten Tuch sowie durch anschließendes, einige Minuten währendes Eintauchen in Toluol wurden sie poliert. Nach Aufbringen und Eintrocknen eines kleinen Tropfens der aktiven Lösung wurden sie mit Kanadabalsam auf eine dünne Glasplatte aufgeklebt und mit einer 10 μ-Al-Folie umgeben. Mit Paraffinöl wurde sodann diese Platte auf die Kathode des Multipliers** aufgeklebt.

Die Impulse des Multipliers (Anstiegszeit $<0{,}1$ μsec, Länge 10 μsec) gelangten über einen Vorverstärker [*14*] und einen Hauptverstärker [*15*] entweder in einen Einkanaldiskriminator [*16*] oder in einen photographischen Impulsspektrographen [*17*]; beide Geräte wurden zur Kontrolle nebeneinander benutzt.

Die Eichung der Apparatur wurde mit der Konversionslinie des $^{137}Ba^{m}$ durchgeführt. Das Auflösungsvermögen betrug für diese Linie

* Firma Harshaw, USA.

** DuMont 6467, 6291 und RCA 6199.

10%. — Um die Anordnung auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, wurde der totale Konversionskoeffizient des $^{137}Ba^{m}$ gemessen. Er war mit $\alpha = 0{,}115 \pm 0{,}005$ in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen [*18*], [*19*]. Auch eine Fermi-Analyse des β-Spektrums von ^{137}Cs lieferte in Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren [*18*], [*19*], [*20*] einen einfach verbotenen Übergang mit Spinwechsel 2. — Für Eichung und Auswertung konnte Linearität zwischen Lichtausbeute und Elektronenenergie angenommen werden, wie eine eigens zu diesem Zweck durchgeführte Messung [*21*] zeigte.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Das zu untersuchende Präparat* lag in Form einer metallischen Folie mit einer spezifischen Aktivität von 50 mC/g vor. Zur Messung wurde ein Tropfen stark verdünnter salzsaurer Lösung benutzt.

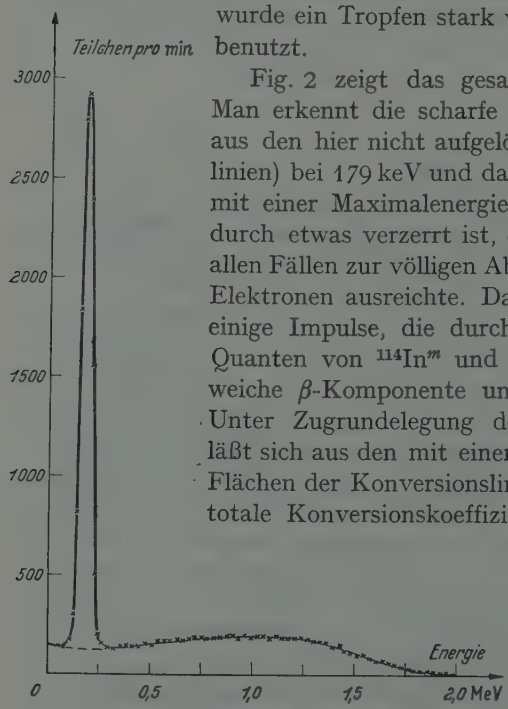


Fig. 2. β-Spektrum des $^{114}In^{m}$. Konversionslinie und kontinuierliches Spektrum

Fig. 2 zeigt das gesamte β-Spektrum des $^{114}In^{m}$. Man erkennt die scharfe Konversionslinie (bestehend aus den hier nicht aufgelösten K- und L-Konversionslinien) bei 179 keV und das kontinuierliche β-Spektrum mit einer Maximalenergie von etwa 2 MeV, das dadurch etwas verzerrt ist, daß die Kristallgröße nicht in allen Fällen zur völligen Absorption der energiereichsten Elektronen ausreichte. Das Kontinuum enthält ferner einige Impulse, die durch im Kristall absorbierte γ-Quanten von $^{114}In^{m}$ und ^{114}Cd entstanden, sowie die weiche β-Komponente und die Positronen des ^{114}In. Unter Zugrundelegung des genauen Zerfallsschemas läßt sich aus den mit einem Planimeter ausgemessenen Flächen der Konversionslinie und des Kontinuums der totale Konversionskoeffizient berechnen. Die Absorptionskoeffizienten der verschiedenen γ-Strahlungen im Anthracen wurden dabei einem Diagramm [*22*] entnommen, die mittleren Wege der γ-Quanten im Kristall wurden durch Rechnung ermittelt. Der Konversionskoeffizient ergibt sich danach zu $\alpha = 4{,}3 \pm 0{,}4$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit den bisher gemessenen überein.

Bei erhöhter Verstärkung und feinerer Kanaleinteilung wurde die Konversionslinie nochmals allein aufgenommen. Fig. 3 zeigt das Ergebnis

* Aus Harwell (Großbritannien).

(ausgezogene Kurve; der Untergrund ist hier bereits abgezogen): die K- und L-Konversionslinien sind deutlich als zwei Linien zu erkennen. Die gestrichelten Kurven geben die Zerlegung der Meßkurve wieder. Dabei wurden die Lage der beiden Maxima (bestimmt durch die Eichung) und die Halbwertsbreiten (berechnet aus dem Auflösungsvermögen $2\Delta E/E$ der ^{137}Ba^m-Linie) bei der Konstruktion zu Hilfe genommen. Ausmessung des Flächenverhältnisses der beiden Linien und Berücksichtigung der Absorption von Auger-Elektronen (Fluoreszenzausbeute 83% [23]) und der teilweisen Absorption von Röntgenstrahlen im Kristall ergibt dann als Abschätzung des K/L-Verhältnisses den Wert $K/L \doteq 2{,}0 \pm 0{,}6$. Er liegt damit etwas höher, als er bisher gemessen wurde. Eine weitere Trennung der Linien und damit eine genauere Bestimmung des K/L-Verhältnisses gelang mit der vorliegenden Apparatur nicht.

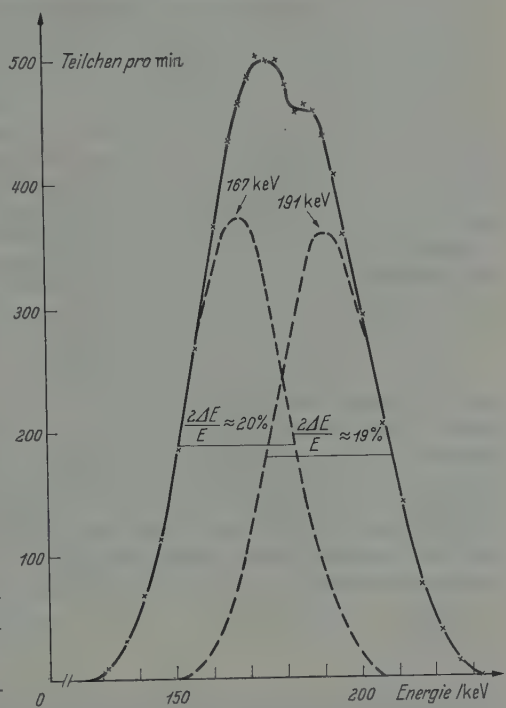


Fig. 3. Ausgezogene Kurve: Konversionslinie des ^{114}In^m. Gestrichelte Kurve: Zerlegung in die K- und L-Konversionslinie. Der Untergrund ist bereits abgezogen

Aus den genannten Meßergebnissen folgt für den K-Konversionskoeffizienten $\alpha_K = 2{,}8 \pm 0{,}5$. Unter Verwendung der von Rose [24] angegebenen theoretisch ermittelten K-Konversionskoeffizienten ergibt sich aus diesem Wert in Übereinstimmung mit früheren Messungen ein E4-Übergang des ^{114}In^m. Eine graphische Interpolation der Roseschen Zahlenwerte liefert nämlich $\alpha_K = 2{,}5$ für einen E4-Übergang, während der noch in Frage kommende M3-Übergang mit einem theoretischen K-Konversionskoeffizienten $\alpha_K = 2{,}4$ wegen der Halbwertszeit des In-Isomers von $T_{1/2} = 49$ Tage ausscheidet; die Weißkopfsche Lebensdauer-Beziehung [25] ergäbe unter Berücksichtigung der Konversion dafür den Wert $T_{1/2} = 1{,}3$ sec. Ferner spricht für einen E4-Übergang das K/L-Verhältnis. Die empirischen Kurven von Goldhaber und Sunyar [26] fordern für dieses im Falle des

E4-Überganges einen Wert von 1 bis 2, während es im Falle des M3-Überganges etwa 6 bis 7 betragen müßte.

Literatur

[*1*] LAWSON, J.L., and C.M. CORK: Phys. Rev. **57**, 982 (1940). — [*2*] BOEHM, F., u. P. PREISWERK: Helv. phys. Acta **22**, 331 (1949). — [*3*] GRODZINS, L., u. H. MOTZ: Phys. Rev. **102**, 761 (1956). — [*4*] BRAZOS, J.N., and R.M. STEFFEN: Phys. Rev. **102**, 753 (1956). — [*5*] LANGER, L.M., u. H.C. PRICE: Berichtet von I. J. MEI, A.C.G. MITCHELL u. D. J. ZAFFARANO: Phys. Rev. **76**, 1883 (1949). — [*6*] STEFFEN, R.M.: Phys. Rev. **83**, 166 (1951). — [*7*] GRAVES, G.A., L.M. LANGER and R.D. MOFFAT: Phys. Rev. **88**, 344 (1952). — [*8*] SHPINEL, V.S., u. N.V. FORAFONTOV: Ž. éksper. teor. Fiz. **21**, 1376 (1951). — [*9*] KELLY, W.C.: Phys. Rev. **85**, 101 (1952). — [*10*] HUBER, O., F. HUMBEL, H. SCHNEIDER u. A. DE SHALIT: Helv. phys. Acta **25**, 3 (1952). — [*11*] KEL'MAN, V.M., R. YA. METSKHVARISHVILI, V.A. ROMANOV, L.I. RUSINOV i. K.S. KONOPLEV: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **107**, 394 (1956). — [*12*] GOODMAN, L.S., and S. WEXLER: Phys. Rev. **100**, 1245 (1955). — [*13*] KETELLE, B.H.: Phys. Rev. **80**, 758 (1950). — [*14*] ALLEN, I.S.: Rev. sci. Instrum. **18**, 739 (1947). — [*15*] BENSON, B.B.: Rev. sci. Instrum. **17**, 535 (1946). — [*16*] ELMORE, W.C., and M. SANDS: Electronics, S. 235. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company 1949. — [*17*] HUNT, W.A., W. RHINEHART, I. WEBER et D.F. ZAFFARANO: Rev. sci. Instrum. **25**, 268 (1954). — [*18*] PEACOCK, C.L., and A.C.G. MITCHELL: Phys. Rev. **75**, 197, 1272 (1949). — [*19*] AZUMA, T.: J. Phys. Soc. Japan **9**, 1 (1954). — [*20*] OSABA, I.S.: Phys. Rev. **76**, 345 (1949). — [*21*] HOFFMANN, K.W.: Z. Physik **148**, 303 (1957). — [*22*] BELL, P.R.: Scintillation Method, Kapitel V aus K. SIEGBAHN, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, S. 152. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1955. — [*23*] BROYLES, C.D., D.A. THOMAS and S.K. HAYNES: Phys. Rev. **89**, 715 (1953). — [*24*] ROSE, M.E., G.H. GAERTZEL, B.I. SPINRAD, J. HARR and P. STRONG: Phys. Rev. **83**, 79 (1951). — [*25*] WEISSKOPF, V.F.: Phys. Rev. **83**, 1973 (1951). — [*26*] GOLDHABER, M., and A.W. SUNYAR: Phys. Rev. **83**, 906 (1951).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 303—307 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Die Lichtausbeute von Anthracen für Elektronen von 20 bis 160 keV

Von

KLAUS-WERNER HOFFMANN*

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. Januar 1957)

Es wurde das β-Spektrum von ^{35}S im Energiebereich zwischen 20 keV und der Maximalenergie von 167 keV mit Hilfe eines Anthracen-Spaltkristall-Spektrometers gemessen. Durch anschließende Fermi-Analyse wurde sichergestellt, daß in diesem Bereich die Lichtausbeute des Anthracens bei Beschuß mit Elektronen, die zwischen den beiden Kristallhälften, also innerhalb des Kristalles ihren Ursprung haben, linear mit der Elektronenenergie ansteigt.

1. Einleitung

Experimente verschiedener Autoren [*1*] bis [*4*] haben gezeigt, daß bei Beschuß von Anthracen mit Elektronen von außen die Lichtausbeute (gemessen als Impulshöhe am Verstärkerausgang) oberhalb 125 keV linear mit der Elektronenenergie anwächst, unterhalb dieser Energie jedoch derart von der Linearität abweicht, daß die Extrapolation der Geraden im Lichtausbeute-Energie-Diagramm zu kleinen Energien hin die Energieachse bei etwa 25 keV schneidet. Für diese Erscheinung können nach BIRKS [*5*], [*6*] und WRIGHT [*7*], [*8*] folgende Ursachen verantwortlich gemacht werden:

a) In das Anthracen einfallende Teilchen erzeugen im Kristall nicht nur Photonen, sondern können auch ionisierte und chemisch veränderte Moleküle bilden [*9*], [*10*]. Diese wirken als Löschzentren für die Fluoreszenz, so daß infolge des Wanderns der Photonen im Kristall die Lichtausbeute bei stark ionisierenden Teilchen relativ kleiner ist als bei geringer Ionisation.

b) Stark ionisierende Teilchen (wie z.B. langsame Elektronen) verlieren einen beträchtlichen Teil ihrer Energie bereits dicht unter der Kristalloberfläche, und ein Teil der primär gebildeten Photonen kann den Kristall verlassen, wodurch die Intensität der Fluoreszenz abnimmt.

Die quantitative Formulierung des unter a) genannten Effektes (Birkssche Formel) gibt für Elektronenenergien oberhalb 125 keV im Lichtausbeute-Energie-Diagramm nahezu eine Gerade. Das bedeutet,

* D 7 (Dissertation Göttingen 1956, Teil II).

daß die differentielle Lichtausbeute (etwa gemessen als Zahl der im Multiplier brauchbaren Lichtquanten durch die im Kristall abgegebene Elektronenenergie in keV) oberhalb 125 keV etwa konstant ist. Unterhalb 125 keV nimmt sie ab, aber im Vergleich zu den oben genannten Experimenten zu wenig. Bei 20 keV Elektronenenergie z.B. sollte die differentielle Lichtausbeute nach der Formel noch etwa 90% des Wertes oberhalb von 125 keV betragen, während aus den obigen Experimenten für 20 keV Elektronenenergie nur noch etwa 65% folgen. Für diese Diskrepanz muß der unter b) genannte Effekt verantwortlich gemacht werden.

Es ist dann aber zu schließen, daß die Lichtausbeute von Elektronen, die von außen auf den Kristall fallen, eine andere sein wird als für im Kristall selbst entstehende Elektronen gleicher Energie. Das wurde experimentell für Energien zwischen 5 und 40 keV mit Hilfe von im Kristall durch monochromatische Röntgenstrahlen erzeugten Photoelektronen von verschiedenen Autoren [*3*], [*4*], [*11*], [*12*] nachgeprüft, und es zeigte sich, daß die Lichtausbeute bei diesen Energien dann linear [*12*] oder nahezu linear [*4*], [*11*] mit der Elektronenenergie verläuft und daß innerhalb der Meßgenauigkeit Übereinstimmung mit der Birksschen Formel besteht.

Da Messungen nach dieser Methode bei Energien oberhalb 40 keV wegen des zu geringen Photoeffektes nicht mehr möglich sind, wurde in der vorliegenden Arbeit die Lichtausbeute im Anthracen mit Elektronen von 20 bis 160 keV Energie in einem Spaltkristall-Spektrometer gemessen. Auch hier entstehen die Elektronen im Kristall, nämlich zwischen den beiden Kristallhälften, und die Lichtausbeute sollte gemäß der Birksschen Formel etwa linear mit der Elektronenenergie verlaufen.

2. Meßmethode

Um alle Fehlerquellen zu vermeiden, die bei Messungen über lange Zeiträume hinweg durch Veränderungen in der Meßapparatur entstehen können, wurden keine monoenergetischen Elektronen, also z.B. Konversionselektronen, benutzt, es wurde vielmehr das kontinuierliche β-Spektrum des ^{35}S (Maximalenergie 167 keV, keine γ-Strahlung) verwandt, dessen Form hinreichend als die eines erlaubten Überganges bekannt ist [*13*], [*14*], [*15*]. Es wurde damit die Teilchenzahl pro Zeiteinheit und Spannungsintervall als Funktion der Größe der Spannungsimpulse am Verstärkerausgang gemessen und auf die Teilchenzahl pro Zeiteinheit und Energieintervall als Funktion der Elektronenenergie umgerechnet. Dann muß die Form des so gewonnenen Energiespektrums davon abhängen, welcher Zusammenhang zwischen der Lichtausbeute (d.h. der Größe der Spannungsimpulse) und der Energie der Elektronen besteht. Eine Fermi-Analyse kann also nur dann eine Gerade liefern, wenn der

angenommene Zusammenhang zwischen der Lichtausbeute und der Elektronenenergie der richtige ist.

Die verwendete Meßapparatur war die in der vorangegangenen Arbeit [*16*] beschriebene. Zur Eichung wurde die Konversionslinie des $^{114}In^{m}$ mit einer Energie von 179 keV [*16*] benutzt.

3. Meßergebnisse und Diskussion

Das zur Messung benutzte Präparat ^{35}S* lag als H_2SO_4 in starker Verdünnung vor. Wegen der Weichheit der β-Strahlen wurde ein Tropfen davon mit etwas Alkohol auf eine möglichst große Fläche im Spalt verteilt. Sodann wurde das Spektrum aufgenommen.

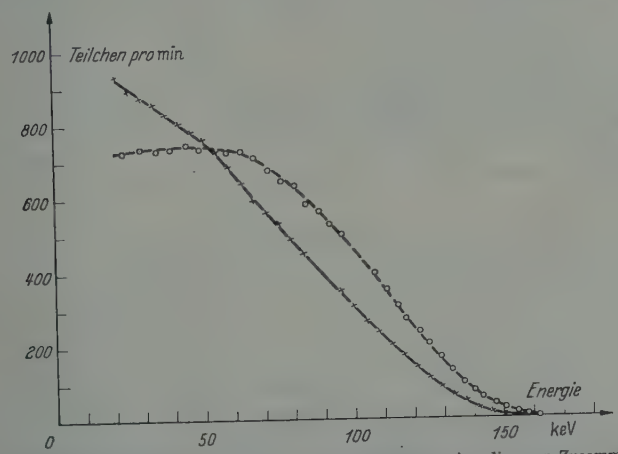


Fig. 1. Ausgezogene Kurve: β-Spektrum des ^{35}S bei Zugrundelegung eines linearen Zusammenhanges zwischen Lichtausbeute und Elektronenenergie. Gestrichelte Kurve: β-Spektrum des ^{35}S bei Zugrundelegung des bei Elektronenbeschuß von außen gefundenen, nichtlinearen Zusammenhanges zwischen Lichtausbeute und Elektronenenergie

Bei Annahme eines streng linearen Zusammenhanges zwischen der Lichtausbeute und der Elektronenenergie ergab sich die ausgezogene Kurve der Fig. 1. (Die Korrektion auf endliches Auflösungsvermögen der Apparatur nach Owen und Primakoff [*17*] ist bereits durchgeführt.) Die ausgezogene Kurve der Fig. 2 stellt das zugehörige Fermi-Diagramm dar. In diesem liegen die Meßwerte sehr gut auf einer Geraden**. Die Abweichung von der Geradenform entspricht selbst bei den kleinsten gemessenen Energien nur einer Schwankung der Impulszählrate von 4% und

* Aus Harwell (Großbritannien).

** Ketelle [*20*] untersuchte mit einem Anthracen-Spaltkristall-Spektrometer das erlaubte β-Spektrum des ^{45}Ca (Maximalenergie 245 keV) bis abwärts zu 50 keV. Im Fermi-Diagramm zeigte sich dabei keine Abweichung von der Geradenform. In dieser Arbeit ist nicht angegeben, ob bei der Auswertung Linearität zwischen der Lichtausbeute und der Elektronenenergie vorausgesetzt wurde oder nicht.

dürfte apparativ bedingt sein. Dieser Schwankungswert kann als Fehlergrenze für die Messungen angesehen werden. — Mit 163 keV liegt die Maximalenergie des β-Spektrums etwas unter den früher gemessenen Werten.

Die Gerade der Fig. 2 spricht bereits eindeutig für einen linearen Zusammenhang zwischen Lichtausbeute und β-Energie im fraglichen Bereich. Um jedoch die Empfindlichkeit der Methode auf Veränderungen dieser Linearität zu prüfen, wurde das gleiche Spektrum unter der Annahme aufgezeichnet, daß zwischen Lichtausbeute und Energie der Zusammenhang besteht, den die Experimente mit Elektronenbeschuß

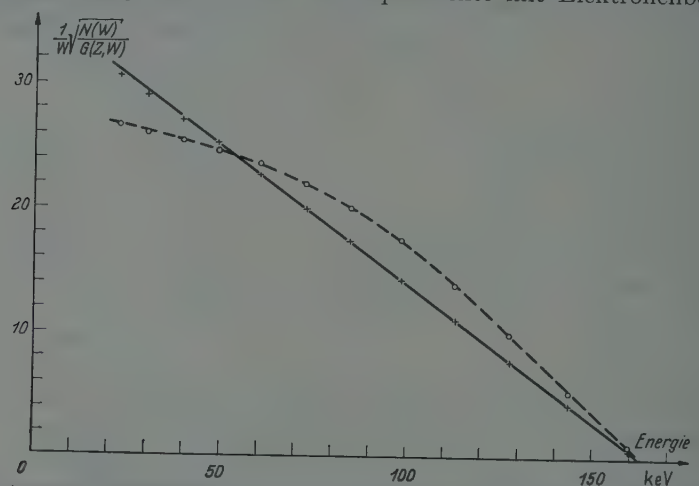


Fig. 2. Ausgezogene Kurve: Fermi-Diagramm des β-Spektrums von ^{35}S bei Zugrundelegung eines linearen Zusammenhanges zwischen Lichtausbeute und Elektronenenergie. Gestrichelte Kurve: Fermi-Diagramm des β-Spektrums von ^{35}S bei Zugrundelegung des bei Elektronenbeschuß von außen gefundenen, nichtlinearen Zusammenhanges zwischen Lichtausbeute und Elektronenenergie

von außen ergeben haben, wobei der nichtlineare Teil der Kurve unterhalb 125 keV durch eine Parabel angenähert wurde. Das Resultat ist in den gestrichelten Kurven der Fig. 1 und 2 dargestellt. Es zeigt sich, daß das Spektrum ganz beträchtlich von dem früheren abweicht und daß die Fermi-Analyse bei weitem keine Gerade mehr liefert. Somit folgt, daß die hier benutzte Methode sehr empfindlich auf eine Veränderung des Zusammenhanges zwischen Lichtausbeute und β-Energie reagiert.

Die vorliegenden Messungen sprechen also dafür, daß die Lichtausbeute im Anthracen im Bereich zwischen 20 und 160 keV linear mit der Elektronenenergie wächst, falls die Elektronen im Innern des Kristalles ihren Ursprung haben*. Gemäß der oben genannten Fehlergrenze der

* BISI, GERMAGNOLI und ZAPPA [*21*] beschossen einen Anthracenkristall, in den zur Herabsetzung der Rückstreuung ein Loch gebohrt war, von außen mit Elektronen und untersuchten das β-Spektrum des ^{60}Co (Maximalenergie 310 keV) bis abwärts zu 70 keV. Sie fanden in diesem Bereich keine Abweichung von der Linearität der Lichtausbeute.

Messung sollte eine eventuelle Abweichung von der Linearität bei kleinen Energien höchstens 4% betragen, so daß die von der Birksschen Formel für 20 keV Energie geforderte Abweichung von 10% auf Grund der vorliegenden Ergebnisse etwas zu groß zu sein scheint.

Der Grund für das Abweichen von der Linearität für Elektronenbeschuß von außen dürfte der unter b) angegebene sein, daß nämlich primär gebildete Photonen den Kristall verlassen können, wenn sie dicht unter der Oberfläche entstehen. Die von WRIGHT [*18*], [*19*] zur Diskussion gestellte Erklärung einer verstärkten Photonenabsorption und Löschung durch Verunreinigungen in einer dünnen Oberflächenschicht scheint, jedenfalls bei den vorliegenden Energien, nicht zuzutreffen, denn auch beim Spaltkristall existieren Oberflächen am Ausgangspunkt der Elektronen.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich herzlich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für zahlreiche fördernde Diskussionen. Mein Dank gebührt ferner Herrn Diplomphysiker W.D. SCHMIDT-OTT für seine Hilfe beim Experimentieren.

Es wurden Apparate der Deutschen Forschungsgemeinschaft mitbenutzt.

Literatur

[*1*] TAYLOR, C. J., W.K. JENTSCHKE, M.E. REMLEY, F.S. EBY and P.P. KRUGER: Phys. Rev. **84**, 1034 (1951). — [*2*] HOPKINS, J.I.: Phys. Rev. **77**, 406 (1950). — [*3*] ROBINSON, W.H., and W. JENTSCHKE: Phys. Rev. **95**, 1412 (1954). — [*4*] BIRKS, I.B., and F.D. BROOKS: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B **69**, 721 (1956). — [*5*] BIRKS, I.B.: Scintillation Counters. London: Pergamon Press 1953. — [*6*] BIRKS, I.B.: Phys. Rev. **94**, 1567 (1954). — [*7*] WRIGHT, G.T.: Phys. Rev. **91**, 1282 (1953). [*8*] WRIGHT, G.T.: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B **68**, 929 (1955). — [*9*] BIRKS, I.B., and F.A. BLACK: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. A **64**, 511 (1951). — [*10*] BLACK, F.A.: Phil. Mag. **44**, 263 (1953). — [*11*] BIRKS, I.B., and F.D. BROOKS: Phys. Rev. **94**, 1800 (1954). — [*12*] FOWLER, J.M., and C.E. ROOSE: Phys. Rev. **98**, 996 (1955). — [*13*] LANGER, L.M., J.W. MOTZ and H.C. PRICE: Phys. Rev. **77**, 798 (1950). — [*14*] ALBERT, R.D., and S.C. WU: Phys. Rev. **74**, 874 (1948). — [*15*] MOLJK, A., and S.C. CURRAN: Phys. Rev. **96**, 395 (1954). — [*16*] HOFFMANN, K.W.: Z. Physik **148**, 298 (1957). — [*17*] OWEN, G.E., and H. PRIMAKOFF: Phys. Rev. **74**, 1406 (1948). — [*18*] WRIGHT, G.T.: Phys. Rev. **100**, 587, 588 (1955). — [*19*] WRIGHT, G.T.: Proc. Phys. Soc. Lond., Sect. B **68**, 701 (1955). — [*20*] KETELLE, B. H.: Phys. Rev. **80**, 758 (1950). — [*21*] BISI, A., E. GERMAGNOLI e L. ZAPPA: Nuovo Cimento **3**, 1007 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 308—313 (1957

Aus Istituto di Fisica dell'Università di Pavia und
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sez. di Milano, Italien

Einige Bemerkungen über die Frage der verborgenen Parameter

Von

P. Bocchieri und A. Loinger

(Eingegangen am 11. Januar 1957)

The question of the existence of hidden parameters in quantum theory is re-examined; furthermore, recent criticisms [*5*] against the legitimacy of von Neumann's conclusion are discussed.

It is in particular emphasized that not only the quantum theory, but also any probabilistic theory which admits only one-variable distribution functions cannot be supplemented with hidden parameters to give a deterministic theory.

I

Es ist bekannt, daß die Frage der verborgenen Parameter das Interesse eines großen Teiles jener Autoren geweckt hat, welche sich die Klärung der begrifflichen Grundlagen der Quantentheorie besonders angelegen sein ließen.

Diese Frage kann mehr oder weniger wie folgt formuliert werden:

Besteht die Möglichkeit die Quantentheorie durch weitere Variabeln (verborgene Parameter) so zu ergänzen, daß daraus eine kausal-deterministische Theorie nach dem klassischen Modell abgeleitet werden kann?

Man weiß, daß von Neumann [*1*] gefunden hat, daß diese Frage negativ zu beantworten ist.

Bis vor kurzem wurde die Richtigkeit der Neumannschen Folgerung von niemandem in Zweifel gezogen.

Sogar Bohm [*2*] und Weizel [*3*], bei ihren Versuchen, der Quantenmechanik eine konsequente, deterministische Deutung zu geben, trachten, die Folgen des Neumannschen Resultats zu vermeiden: Bohm, indem er im Grunde, außer dem dynamischen System, auch dem Meßapparat verborgene Parameter zuschreibt — und Weizel, indem er die verborgenen Parameter mit der Existenz eines unbeobachtbaren Partikels, das „Zeron", verbindet*. Erst vor kurzem haben zwei Autoren, de Broglie und Feyerabend, das Neumannsche Resultat einer genauen Kritik unterzogen. De Broglie [*4*] hat der Meinung Ausdruck ver-

* Pauli [in „Louis de Broglie physicien et penseur" (Paris, 1953), S. 33] und Heisenberg [in „Niels Bohr and the Development of Physics" (London, 1955), S. 12] haben die verschiedenen Versuche während der letzten Jahre, die Quantentheorie deterministisch zu deuten, einer strengen Kritik unterzogen.

liehen, dieses Resultat sei im Grunde nichtssagend, während FEYERABEND [5] glaubt, folgern zu können, daß aus dem Neumannschen Verfahren nicht hervorgeht, daß die Quantentheorie nicht mit verborgenen Parametern ergänzt werden könne, um zu einer deterministischen Theorie zu gelangen.

Genauer ausgedrückt, FEYERABEND behauptet, daß alles, was von dem Neumannschen Beweis abgeleitet werden kann, ist nur die Tatsache, daß die verborgenen Parameter, welche eingeführt worden sind, um *irgendeinen* statistischen Prozeß (z.B. das Würfelspiel) ausführlich zu beschreiben, immer eine Streuung aufweisen müssen.

In Wirklichkeit ist das Neumannsche Verfahren nicht ganz frei von begrifflichen Unklarheiten, weshalb man bei den Folgerungen, die sich daraus mit Recht ableiten lassen, sehr vorsichtig sein muß. Es schien uns deshalb angebracht, die Frage erneut zu untersuchen und ausführlich zu besprechen.

II

Das Neumannsche Beweisverfahren geht von folgenden zwei Definitionen und vier Postulaten aus*:

D. 1. Eine Gesamtheit von physikalischen Systemen heißt *streuungsfrei*, wenn für *jede* Größe $\mathfrak{R}$ gilt:

$$\mathrm{Erw}\{[\mathfrak{R} - \mathrm{Erw}(\mathfrak{R})]^2\} = 0.$$

D. 2. Eine Gesamtheit von physikalischen Systemen heißt *rein* oder *einheitlich*, wenn für *jede* Größe $\mathfrak{R}$ gilt:

$$\mathrm{Erw}(\mathfrak{R}) \equiv \mathrm{Erw}'(\mathfrak{R}),$$

worin der Strich den statistischen Mittelwert anzeigt, welcher aus *irgendeiner* Untergesamtheit ermittelt ist.

P. 1. Wenn die Größe $\mathfrak{R}$ ihrer Natur nach nie negativ ist (beispielsweise das Quadrat einer anderen Größe), muß $\mathrm{Erw}(\mathfrak{R}) \geqq 0$ sein.

P. 2. Wenn $\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, \ldots$ irgendwelche Größen und $a, b, \ldots$ reelle Zahlen sind, muß

$$\mathrm{Erw}(a\,\mathfrak{R} + b\,\mathfrak{S} + \cdots) = a\,\mathrm{Erw}(\mathfrak{R}) + b\,\mathrm{Erw}(\mathfrak{S}) + \cdots$$

sein.

P. 3. Wenn der Größe $\mathfrak{R}$ der (hypermaximale Hermitesche) Operator R entspricht, dann entspricht der Größe $f(\mathfrak{R})$ der Operator $f(R)$.

P. 4. Wenn den Größen $\mathfrak{R}, \mathfrak{S}, \ldots$ die Operatoren $R, S, \ldots$ entsprechen, dann entspricht der Größe $\mathfrak{R} + \mathfrak{S} + \cdots$ der Operator $R + S + \cdots$.

* D. 1, . . . P. 4 entsprechen im wesentlichen den Definitionen und Postulaten, welche im Neumannschen Buche (Zitat [1]) α', β', $\boldsymbol{A}'$, $\boldsymbol{B}'$, I, II genannt sind.

(Nicht erforderlich ist, daß die Größen gleichzeitig meßbar sind.) Es sei $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ ein vollständiges Orthonormalsystem von Hilbert-Vektoren, dann erhält man leicht folgende Zerlegung der Größe $\mathfrak{R}$:

$$\mathfrak{R} = \sum_n a_{nn} \mathfrak{U}^{(n)} + \sum_{m<n} \mathrm{Re}\,(a_{mn})\, \mathfrak{V}^{(mn)} + \sum_{m<n} \mathrm{Im}\,(a_{mn})\, \mathfrak{W}^{(mn)};$$

wo:

$$a_{mn} = (R\varphi_m, \varphi_n) \quad \text{und} \quad \mathfrak{U}^{(n)}, \mathfrak{V}^{(mn)}, \mathfrak{W}^{(mn)}$$

die den Projektionsoperatoren

$$P_{[\varphi_n]}, \qquad P_{\left[\frac{\varphi_m+\varphi_n}{\sqrt{2}}\right]} - P_{\left[\frac{\varphi_m-\varphi_n}{\sqrt{2}}\right]}, \qquad P_{\left[\frac{\varphi_m+i\varphi_n}{\sqrt{2}}\right]} - P_{\left[\frac{\varphi_m-i\varphi_n}{\sqrt{2}}\right]}$$

entsprechenden Größen sind*.

Gesetzt:

$$\mu_{nn} = \mathrm{Erw}\,(\mathfrak{U}^{(n)});$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_{mn} &= \frac{1}{2}\,\mathrm{Erw}\,(\mathfrak{V}^{(mn)}) + \frac{i}{2}\,\mathrm{Erw}\,(\mathfrak{W}^{(mn)}); \\ \mu_{nm} &= \frac{1}{2}\,\mathrm{Erw}\,(\mathfrak{V}^{(mn)}) - \frac{i}{2}\,\mathrm{Erw}\,(\mathfrak{W}^{(mn)}), \end{aligned}\right\} \quad (m<n)$$

ergibt sich nach P. 2 und P. 4:

$$\mathrm{Erw}\,(\mathfrak{R}) = \sum_{m,n} \mu_{nm}\, a_{mn},$$

woraus man folgende Grundformel erhält:

$$\mathrm{Erw}\,(\mathfrak{R}) = \mathrm{Spur}\,(U R), \tag{1}$$

nachdem man einen Hermiteschen Operator U so definiert hat, daß

$$(U\varphi_m, \varphi_n) = \mu_{mn}.$$

Durch die Formel (1) beweist von Neumann leicht (der Kürze halber unterlassen wir es, seinen Beweis anzuführen), daß — immer unter der Annahme, die Observablen genügen den Grundpostulaten — *keine streuungsfreie Gesamtheiten existieren.* (Wir werden dieses Resultat als Satz T. bezeichnen.)

Fragen wir uns nun: Ist es möglich, vom Satz T. die Folgerung abzuleiten, daß es keine kausal-deterministische Theorie geben kann, von

* Von Neumann nimmt an, daß die Korrespondenz zwischen Observablen und hypermaximalen Hermiteschen Operatoren eineindeutig sei. Eine solche Annahme ist von einem physikalischen Standpunkte aus schwerlich zu rechtfertigen [vgl. den Artikel von Pauli in Handbuch der Physik, Bd. 24/1 (Berlin, 1933), S. 133]. Nachdem aber das Neumannsche Verfahren nicht wesentlich von ihr abhängt, ziehen wir hier der Einfachheit halber vor, sie ohne weiteres als gerechtfertigt anzusehen.

deren Formalismus man mit zweckmäßigen Mittelungen über eine gewisse Gruppe von Variabeln (verborgene Parameter) die Postulate P. und, folglich, die Formel (1) ableiten kann?

Diese Frage ist negativ zu beantworten, weil für eine solche kausal-deterministische Theorie der Satz T. nur bedeuten würde, daß es nach der Berechnung der Mittelwerte nicht mehr möglich ist, streuungsfreie Gesamtheiten zu erhalten. Aber dieser Schluß ist selbstverständlich, nachdem die Mittelung von einer wesentlich deterministischen zu einer wesentlich wahrscheinlichkeitstheoretischen Lehre führt.

Man kann sich hingegen sofort überzeugen, daß es unmöglich ist, eine Theorie kausal-deterministischer Art (und deshalb fähig streuungsfreie Gesamtheiten zu erzeugen) aufzubauen, welche unter ihren Grundannahmen die Postulate P. beibehält, weil diese Postulate zum Satz T. führen, d.h. zur Nicht-Existenz von streuungsfreien Gesamtheiten: es ist mit anderen Worten unmöglich, in die Quantentheorie verborgene Parameter einzuführen, wenn die Grundpostulate der Theorie unverändert belassen bleiben.

Es gibt hingegen keinen prinzipiellen Grund, welcher den Aufbau einer „mikroskopischen" Theorie kausal-deterministischer Art verbietet, die grundverschieden von der Quantentheorie und so beschaffen wäre, letztere zu erzeugen, nachdem man eine passende Mittelung über eine gewisse Anzahl von Variabeln (verborgene Parameter) ausgeführt hat, die in ihr enthalten sind.

Wollte man eine solche Theorie aufbauen und dabei von der Quantentheorie ausgehen, würde man offenbar auf Schwierigkeiten stoßen, ähnlich jenen, welchen man begegnen würde, wenn man sich vornehmen wollte, die Gesetze der klassischen Mechanik zu entdecken und dabei von der statistischen Mechanik in der Gibbsschen Formulierung ausginge.

Dieser Vergleich ist um so passender, als man auf Grund der Gibbsschen Theorie allein gezwungen wäre, Begriffsbildungen einzuführen, ähnlich jenen der Quantentheorie, um der Gibbsschen Theorie einen physikalischen Sinn zu geben; beispielsweise mußte angenommen werden, daß zwischen Energie und Temperatur eines Systems Komplementaritätsrelationen im Sinne Bohrs bestehen [*6*].

III

Im Vorgesagten haben wir von der folgenden Behauptung (von Feyerabend als Annahme S bezeichnet) wesentlichen Gebrauch gemacht: *Eine kausal-deterministische Theorie gibt die Möglichkeit, streuungsfreie Gesamtheiten aufzubauen.* Feyerabend glaubt, daß diese Annahme falsch sei und schreibt, indem er als Beispiel das Würfelspiel

bringt: „... der Determinismus behauptet, daß zeitlich auseinander hervorgehende Ereignisse eineindeutig miteinander verknüpft sind (vorausgesetzt, daß sie vollständig beschrieben wurden), er sagt aber nichts aus über die Verteilung solcher Ereignisse zu einem bestimmten Zeitpunkt. So etwa wird niemand bezweifeln, daß die vielen kleinen Beeinflussungen, die ein Würfel während des Schüttelprozesses erfuhr das Endergebnis eindeutig bestimmen, obgleich daraus keinesfalls folgt, daß wir durch Schütteln gewisse dieser Beeinflussungen nach Wunsch wiederholen und so scharfe Gesamtheiten erzeugen können."

Diese Auffassung scheint uns aber aus folgenden Gründen nicht richtig zu sein.

In einer rein wahrscheinlichkeitstheoretischen Beschreibung des Würfelspiels, d.h. in der Annahme, daß die vom Würfel erlittenen kleinen Beeinflussungen unkontrollierbar seien, ist es offensichtlich nicht möglich, streuungsfreie Gesamtheiten zu konstruieren. Aber in einer *mathematischen*, deterministischen Beschreibung des Schüttel- und Wurfvorgangs eines Würfels (wie man sie durch Beschreibung der Würfelbewegung auf Grund der klassischen Mechanik erhalten kann), *muß* man die Wirkung des Schüttelns kennen, weil in gegenteiligem Falle sogar die Möglichkeit der Beschreibung ausfallen würde; es wird aber dann offenkundig möglich sein — entweder durch Unterbrechung des Schüttelprozesses zu einem angebrachten Zeitpunkt oder durch Dosieren des Schüttelns —, zu erreichen, daß der Würfel als Endergebnis aller Würfe dieselbe Augenzahl aufweist und auf diese Weise eine streuungsfreie Gesamtheit bildet.

IV

Wir möchten zum Schlusse darauf hinweisen, daß die Definitionen D. und die Postulate P. eine etwas allgemeinere Gültigkeit haben, als auf ersten Anhieb erscheinen würde, weil — wie leicht bewiesen werden kann — sie kennzeichnend sind für alle wahrscheinlichkeitstheoretischen Lehren, welche nur einparametrige Wahrscheinlichkeitsverteilungen zulassen.

Angenommen wir haben eine solche probabilistische Theorie; es seien $w_{R_1}, w_{R_2}, \ldots$ die Wahrscheinlichkeiten die sich auf die Werte $R_1, R_2, \ldots$ irgendeines Merkmales $\mathfrak{R}$ beziehen. Es ist dann:

$$\mathrm{Erw}(\mathfrak{R}) = \sum_n R_n w_{R_n}.$$

Wenn nun gesetzt wird:

$$w = \psi^* \psi,$$

ergibt er sich:

$$\mathrm{Erw}(\mathfrak{R}) = \sum_n R_n \psi^*_{R_n} \psi_{R_n}.$$

Für ein anderes Merkmal $\mathfrak{P}$ ist:

$$\mathrm{Erw}(\mathfrak{P}) = \sum_n P_n \psi^*_{P_n} \psi_{P_n} = \sum_n P_n \sum_{j,k} c^*(R_j, P_n)\, c(R_k, P_n)\, \psi^*_{R_j} \psi_{R_k};$$

d.h., gesetzt:

$$A(R_j, R_k) \equiv \sum_n P_n\, c^*(R_j, P_n)\, c(R_k, P_n),$$

$$\mathrm{Erw}(\mathfrak{P}) = \sum_{j,k} A(R_j, R_k)\, \psi^*_{R_j} \psi_{R_k}.$$

Wenn aber von diesen Formeln ausgegangen wird, ist leicht einzusehen, daß die Postulate P. und folglich auch die (1) auch in dieser hypothetischen Theorie gültig sind.

Wir dürfen deshalb die Behauptung aufstellen, daß *die vorher erreichten Folgerungen über die Frage der verborgenen Parameter in der Quantentheorie auch für alle probabilistischen Theorien gelten, welche die oben beschriebene formelle Struktur besitzen*; mit anderen Worten:

Man darf behaupten, daß *diese Schlüsse eine reine Konsequenz der Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind, welche in der Quantentheorie Anwendung finden.*

Herrn Professor P. Caldirola möchten wir für sein förderndes Interesse vielmals danken.

Literatur

[1] Neumann, J. v.: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, S. 107—109 u. 170—171. Berlin 1932. — [2] Bohm, D.: Phys. Rev. **85**, 166, 180 (1952). — [3] Weizel, W.: Z. Physik **134**, 264 (1953); **135**, 270 (1953). — [4] Broglie, L. de: La physique quantique restera-t-elle indéterministe? S. 18. Paris 1953. — [5] Feyerabend, P. K.: Z. Physik **145**, 421 (1956). — [6] Siehe z. B. Bohr, N.: Faraday Lecture. J. Chem. Soc. 1932, 376; und N. III im unter * zitierten Artikel von Heisenberg.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 314—320 (1957)

Aus dem Institut für Experimentelle Physik der Universität Halle a. d. Saale

Zwei Versuche zum elektromechanischen Verhalten von Bariumtitanatkeramik im Curie-Gebiet

Von

GÜNTHER SCHMIDT

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. Februar 1957)

Die Dehnung (x) unvorpolarisierter Bariumtitanatkeramik wurde bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Polarisation (P) mit überlagertem Wechselfeld aufgenommen. Die Kurven zeigen, daß x im allgemeinen nicht streng proportional dem Quadrat von P ist. Bei vorpolarisierter Keramik tritt Hysterese zwischen x und P auf, falls solche auch zwischen P und der Feldstärke E vorhanden ist. Dagegen ist in diesem Falle x annähernd proportional E. Die Hystereseerscheinungen müssen demnach hauptsächlich auf 180°-Umorientierungen zurückgeführt werden, die nicht mit Längenänderungen verbunden sind.

Einleitung

In seiner „phänomenologischen Theorie der Elektrostriktion in Bariumtitanatkeramik" fand MASON [*1*] unter Berücksichtigung der damals vorhandenen experimentellen Ergebnisse, daß die Dehnung x proportional dem Quadrat der Polarisation P ist. Mit der Bezeichnung nach DEVONSHIRE [*2*] sollte allgemein gelten:

$$x_i = Q_{imn} P_m P_n - s_{ij} X_j \tag{1}$$

(X mechanische Spannungen, s Elastizitäts- und Q Elektrostriktionskonstanten).

Speziell würde die relative Dickenänderung einer planparallelen, kräftefreien Scheibe der Dicke d in z-Richtung

$$\Delta d/d = x_3 = Q_{111} P_3^2 = Q_{11} P_3^2 \tag{2}$$

sein. In einer früheren Arbeit [*3*] wurde Δd als Funktion von P_3 im Wechselfeld gemessen. Dabei ergab sich, daß bei Polarisationen bis etwa 0,8 μCoul/cm² innerhalb der Fehlergrenzen von rund 15% keine Abweichungen von (2) nachzuweisen sind und daß sich Q_{11} zwischen Zimmertemperatur und 150° C im Vergleich zur Dielektrizitätskonstanten ε nur verhältnismäßig wenig ändert. Allerdings ließen schon bei diesen und mehr noch bei späteren Messungen die Beobachtungen der $x - P$-Kurven auf dem Leuchtschirm des Braunschen Rohres vermuten,

daß sich Bariumtitanatkeramik unterhalb des Curie-Punktes doch etwas anders verhält als darüber. So geschah es sehr häufig, daß die $x - P$-Kurven beim Unterschreiten des Umwandlungspunktes plötzlich unsymmetrisch bezüglich der x-Achse wurden und zum Teil einen Verlauf annahmen, der nicht einmal mehr einer eindeutigen Funktion zwischen x und P entsprach. Oberhalb der Curie-Temperatur konnten solche Erscheinungen nicht beobachtet werden, so daß die Möglichkeit einer etwaigen Verfälschung der Kurven durch die Apparatur ausgeschlossen werden muß. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Dickenänderungen der Proben nur an einem verhältnismäßig kleinen Teil ihrer Oberfläche gemessen werden, während die Polarisation aus der gesamten Ladung bestimmt wird. Diese Erscheinungen könnten daher durch eine besondere Inhomogenität der betreffenden Keramik erklärt werden. — Ebenso kam es oft vor, daß beim Unterschreiten des Umwandlungspunktes im Wechselfeld eine Unsymmetrie auftrat, die auf eine geringe remanente Polarisation zurückzuführen war. Da diese Möglichkeit jedoch durch die oben erwähnte Theorie nicht ausgeschlossen wird, soll darauf nicht weiter eingegangen werden. Schließlich hatte es bisweilen den Anschein, daß der Elektrostriktionskoeffizient Q_{11} bei konstanter Temperatur ähnlich wie ε sich allmählich verändert. Allerdings blieben auch diese Abweichungen immer innerhalb der Fehlergrenze.

Auf Grund der bisherigen Versuche und der geringen Meßgenauigkeit konnte über die allgemeine Gültigkeit von Gl. (2) noch nicht endgültig entschieden werden. Inzwischen wurden von Kay [*4*] einige mögliche Modelle für die Vorgänge bei der elektrostriktiven bzw. „piezostriktiven" Dehnung von Bariumtitanatkeramik angegeben und die damit verbundenen Abweichungen von (2) mit konstantem Q_{11} diskutiert. Es erschien deshalb zweckmäßig, nach weiteren experimentellen Möglichkeiten zu suchen, die nähere Auskunft über das elektromechanische Verhalten dieses Stoffes geben könnten. Dazu sollen die folgenden beiden Versuche wenigstens qualitativ beitragen.

Die verwendeten Proben entstammen der im Institut für experimentelle Physik in Halle hergestellten Bariumtitanatkeramik. Die Versuche wurden mit demselben Gerät durchgeführt, das schon früher im Prinzip beschrieben worden war [*3*].

Die Dehnungs-Polarisations- und Dehnungs-Feldstärkekurven unvorpolarisierter Bariumtitanatkeramik bei Wechselfeldüberlagerung

Wenn der 50 Hz-Wechselspannung, die zur Aufnahme der Hysteresekurve an den Elektroden einer Scheibe aus Bariumtitanat liegt, eine weitere Spannung höherer Frequenz — im vorliegenden Fall 400 Hz —

aber kleinerer Amplitude überlagert wird, erhält man Kurven entsprechend Fig. 1, deren Verlauf von HEYWANG und SCHÖFER [5] näher beschrieben worden ist: An den Stellen, wo das resultierende Feld durch die Überlagerung vorübergehend gegenläufig wird, treten zusätzliche Schleifen auf, welche die Abhängigkeit der Polarisation von der Feldstärke bei kleiner Amplitude an den verschiedenen Stellen der Hysteresekurve wiedergeben. Ändert sich die Feldstärke nur um hinreichend kleine Beträge, so sind diese zusätzlich auftretenden Gebilde kurze Geraden, deren Steigungen ein Maß für die jeweilige reversible Polarisierbarkeit sind. Bei strenger Gültigkeit von Gl. (2) müßte es für die Änderung der Dehnung gleichgültig sein, ob sich die gesamte oder nur die reversible Polarisation ändert. Die Dehnungs-Polarisationskurve müßte auch bei einer deratigen Überlagerung eine Parabel sein. Aus der Fig. 4 ist jedoch zu ersehen, daß dieses nicht immer der Fall ist. Die den reversiblen Polarisationsänderungen entsprechenden Änderungen der Dehnung haben vielmehr oft eine größere Steilheit als die betreffenden Stellen der normalen $x - P$-Kurve (Fig. 2).

Daraufhin wurden die entsprechenden Erscheinungen an den sog. Schmetterlingskurven (Fig. 3) untersucht, welche die Dehnung x als Funktion der elektrischen Feldstärke E darstellen. Nach MASON [1] müßten die Steigungen der überlagerten reversiblen $x - E$-Kurven flacher sein als die der ungestörten Kurve an den betreffenden Punkten. Wie aus Fig. 5 zu erkennen ist, trifft dieses aber bis zu einem gewissen Grade nur für die aufsteigenden, äußeren Zweige der Schmetterlingskurve zu. Die abfallenden, inneren dagegen verlaufen praktisch ungestört. Im allgemeinen scheint das überlagerte Feld die $x - E$-Kurven weniger als die $x - P$-Kurven zu beeinflussen.

Dehnungs-Polarisations- und Dehnungs-Feldstärkekurven vorpolarisierter Bariumtitanatkeramik bei großen Feldstärken

Entsprechend der phänomenologischen Theorie von MASON sollte für Bariumtitanatkeramik, welche die remanente Polarisation P_0 besitzt, unter sonst gleichen Voraussetzungen wie bisher gelten:

$$\Delta d/d = x = 2\,Q_{11}\,P_0\,P\,, \tag{3}$$

wenn man von der nicht meßbaren konstanten Dehnung $x_0 = Q_{11}\,P_0^2$ absieht und wenn die durch ein äußeres Wechselfeld erzeugte Polarisation P so klein ist, daß das Glied in P^2 vernachlässigt werden kann. Demnach müßte also x proportional P sein, während zwischen x und E Hysterese auftreten sollte, falls solche auch zwischen P und E vorhanden ist.

Fig. 1. Hysteresekurve mit überlagertem Wechselfeld. Scheitelwert der Feldstärke etwa 3 kV/cm (desgleichen bei Fig. 2—5)

Fig. 2. Dehnungs-Polarisationskurve

Fig. 3. Dehnungs-Feldstärkekurve

Fig. 4. Wie Fig. 2, mit überlagertem Wechselfeld

Fig. 5. Wie Fig. 3, mit überlagertem Wechselfeld

Zur Überprüfung wurden vorpolarisierte Proben ausgewählt, die möglichst starke Hystereseerscheinungen zwischen P und E zeigten

(Fig. 6a und b). Die remanente Polarisation wurde in der üblichen Weise durch Anlegen einer hohen Spannung oberhalb der Curie-Temperatur und langsame Abkühlung unter Feldeinwirkung erzeugt. Die Dehnungs-Polarisationskurven sind in Fig. 7a und b wiedergegeben. Ein Vergleich mit den dazugehörigen Hysteresekurven — alle sind mit derselben Spannung aufgenommen worden — läßt eine große Ähnlichkeit erkennen: Dreht man die $x - P$-Kurven um 90° entgegen dem Uhrzeigersinn, so entsprechen sie, abgesehen vom verschiedenen Maßstab, fast den Spiegelbildern der Hysteresekurven. Das würde aber bedeuten, daß die Dehnung der Feldstärke proportional ist. Tatsächlich geht aus Fig. 8a und b, welche x als Funktion von E zeigen, hervor, daß die Abweichungen von der Linearität nur gering sind.

Diskussion

Die beiden Versuche zeigen, daß der Ansatz (1) das wirkliche Verhalten von Bariumtitanatkeramik im Curie-Gebiet nicht richtig beschreibt, und zwar in einigen Fällen, wie z. B. bei der Überlagerung eines Wechselfeldes, nicht einmal näherungsweise. Diese Feststellung ist insofern von einiger Bedeutung, als die Messungen der Elektrostriktionskonstanten Q_{11} ursprünglich dazu dienen sollten, die remanente Polarisation von Bariumtitanatkeramik aus dem wirksamen Piezomodul nach Gl. (3) zu bestimmen. (Wie aus gelegentlichen Literaturhinweisen hervorgeht, sind derartige Versuche auch schon an anderer Stelle gemacht worden [*6*].) Die Kurven der zweiten Versuchsreihe zeigen aber, daß die Voraussetzung dafür, nämlich die Proportionalität zwischen Deformation x und Polarisation P im allgemeinen nicht erfüllt ist.

Das Verhalten der hier verwendeten vorpolarisierten Bariumtitanatkeramik läßt sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß Dehnungen nur durch den normalen, der Feldstärke E proportionalen, inversen Piezoeffekt innerhalb der einzelnen spontan polarisierten Bereiche erzeugt werden. Alle die Beiträge zur Polarisation dagegen, welche für die Hysterese zwischen P und E verantwortlich sind, dürften keine wesentlichen mechanischen Wirkungen verursachen, denn solche müßten sich auch durch Hysterese zwischen x und E bemerkbar machen. Das würde bedeuten, daß diese Beiträge wegen der verschiedenen Größe der Gitterkonstanten c und a aus 180°-Umorientierungen bestehen müßten, während solche um 90° nur dann vorkommen könnten, wenn sie nicht mit Hystereseerscheinungen verbunden sind. Diese letzte Annahme darf aber wohl ausgeschlossen werden. An Einkristallen ist eine starke Bevorzugung der 180°-Übergänge von MERZ [*7*] bereits festgestellt worden.

Über die Vorgänge bei der Polarisation und Deformation unvorpolarisierter Bariumtitanatkeramik lassen sich an Hand der gezeigten

a

b

Fig. 6 a u. b. Hysteresekurven

a

b

Fig. 7 a u. b. Dehnungs-Polarisationskurven

a

b

Fig. 8 a u. b. Dehnungs-Feldstärkekurven von zwei verschiedenen Proben vorpolarisierter Bariumtitanatkeramik. Scheitelwert der Feldstärke etwa 3 kV/cm

Bilder keine genaueren positiven Aussagen machen. Insbesondere kann nicht darüber entschieden werden, wie weit eines der von KAY [*4*] vorgeschlagenen Modelle das Verhalten der Keramik beschreibt bzw. in welcher Hinsicht diese verfeinert werden müßten.

Herrn Professor Dr. W. MESSERSCHMIDT danke ich für seine großzügige Unterstützung, Herrn Dr. H. TIELSCH für manche wertvolle Anregung.

Die Mittel für diese Arbeit wurden in dankenswerter Weise vom Staatssekretariat für Hochschulwesen und der Staatlichen Plankommission zur Verfügung gestellt.

Literatur

[*1*] MASON, W. P.: Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics, S. 289—309. Toronto-New York-London 1950. — [*2*] DEVONSHIRE, A. F.: Adv. Physics **3**, 102 (1954). — [*3*] SCHMIDT, G.: Z. Physik **145**, 534 (1956). — [*4*] KAY, H. F.: Rep. Progr. Phys. **18**, 230—250 (1955). — [*5*] HEYWANG, W., u. R. SCHÖFER: Z. angew. Phys. **8**, 209 (1956). — [*6*] BAERWALD, H. G., and DON A. BERLINCOURT: J. Acoust. Soc. Amer. **24**, 457 (1952). — [*7*] MERZ, W. J.: Phys. Rev. **95**, 690 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 321—332 (1957)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Elektronenbeugungsaufnahmen von neuartigen Zinn—Wismut-Legierungen

Von

H. Bülow

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Januar 1957)

Es werden dünne Schichten der Zinn—Wismut-Legierung von verschiedener prozentualer Zusammensetzung bei 4,2° K erzeugt. Gleichzeitig wird ihr Widerstandsverhalten sowie ihr struktureller Aufbau mit Hilfe der Elektronenbeugung untersucht. Man findet in den Bereichen von 0 bis 50 At-% und 50 bis 100 At-% Bi ein verschiedenes Verhalten.

Für jede beobachtete Widerstandsänderung lassen die Elektronenbeugungsaufnahmen den zugehörigen Kristallisationsprozeß erkennen.

§ 1. Einleitung

Durch die gleichzeitige Kondensation zweier Metalle auf eine Unterlage bei sehr tiefen Temperaturen können neuartige Legierungen erhalten werden. Die Kondensation entspricht einer extremen Abschreckung („abschreckende Kondensation"). Auf diese Weise können auch zwei Komponenten, die sich beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze gegenseitig völlig ausscheiden, in atomdisperser oder mindestens sehr feiner Verteilung eingefroren werden.

Als erstes Beispiel sind Legierungsschichten des Systems Zinn—Wismut auf diese Weise erzeugt und untersucht worden[1]. Dabei haben sich sehr charakteristische Eigenschaften der Supraleitung und des elektrischen Widerstandes solcher Schichten ergeben.

Um genauere Aussagen über den kristallinen Aufbau solcher eingefrorenen Zinn—Wismut-Legierungen machen zu können, sind in dieser Arbeit Elektronenbeugungsaufnahmen von derartigen Schichten untersucht worden. Dabei ergeben sich aus den Widerstandsmessungen die folgenden Fragestellungen. 1. Welche Kristallisationsprozesse sind mit den gefundenen Widerstandsänderungen beim Tempern verknüpft? 2. Wie kann man sich den Aufbau der Legierungsschichten unmittelbar nach der Kondensation vorstellen?

Die Beobachtungen des Widerstandes und der Supraleitung lassen deutlich zwei Konzentrationsbereiche mit völlig verschiedenem Verhalten erkennen. Von 0 bis etwa 50 At-% Bi wird ein stetiger Anstieg der Übergangstemperatur mit wachsendem Wismutgehalt bis 6,7° K

[1] Buckel, W., u. R. Hilsch: Z. Physik **146**, 27—38 (1956).

gefunden. Die Temperkurven gleichen denen bei reinem Zinn, wobei lediglich die Ausscheidung der Störungen durch den Bi-Zusatz behindert ist. In Fig. 1a ist als Beispiel für das Verhalten in dem ersten Bereich der Widerstandsverlauf einer Schicht mit 20 At-% Bi nochmal wiedergegeben. Im zweiten Bereich mit Bi-Gehalten über 50 At-% fällt die Übergangstemperatur allmählich auf den Wert von 6° K für reines Wismut ab. Beim Erwärmen treten nun aber steile Widerstandsänderungen auf. In Fig. 1b ist dies am Beispiel einer Legierungsschicht mit 65 At-% Bi zu erkennen. Nach früheren Elektronenbeugungsexperimenten an Zinn und reinem Wismut[2] ist zu vermuten, daß diese Widerstandsänderungen zu getrennten Kristallisationsprozessen im Sn (Abfall) und im Bi (Anstieg) gehören.

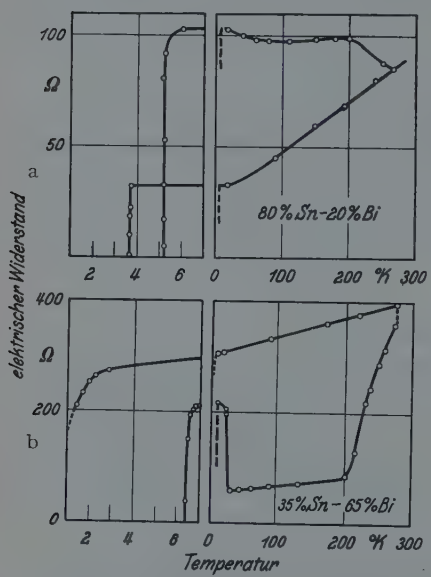


Fig. 1 a u. b. Widerstandsverhalten von zwei kondensierten Zinn—Wismut-Schichten. Konzentrationsangaben in Atomprozent. Kondensationstemperatur: 4° K

In der vorliegenden Arbeit sollen diese Verhältnisse weiter geklärt werden. Dazu sind Elektronenbeugungsbilder von Sn—Bi-Schichten unmittelbar nach der Kondensation bei Heliumtemperaturen und in den verschiedenen Stadien der Temperung aufzunehmen.

§ 2. Experimentelles

Die Apparatur zur Erzeugung der Metallschichten bei beliebigen Temperaturen zwischen 1,3° K und etwa 400° K und zur Aufnahme von Elektronenbeugungsbildern sofort nach der Kondensation sowie im Verlauf des ersten Temperns ist bereits früher[3,4] ausführlich beschrieben worden. Wie in den früheren Arbeiten, dient für die Elektronenbeugungsaufnahmen auch hier ein Kollodiumfilm als Schichtträger.

Zur gleichzeitigen Untersuchung des Widerstandsverhaltens der Schichten wird dicht oberhalb der schicht-tragenden 20 μ-Blende eine Quarzplatte mit vier Goldelektroden als zusätzlicher Schichtträger angebracht. Die Anordnung zur Messung des Widerstandes ist im übrigen die gleiche, wie sie in den früheren Arbeiten benutzt worden ist[5].

[2] Buckel, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).
[3] Buckel, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).
[4] Bülow, H., u. W. Buckel: Z. Physik **145**, 141—150 (1956).
[5] Buckel, W., u. R. Hilsch: Z. Physik **132**, 420 (1952).

Beide Schichtträger werden gleichzeitig von einem 7 cm entfernten Ofen aus bedampft. Wegen der stark voneinander abweichenden Dampfdrucke des Zinns und Wismuts, die bei der Verdampfung einer größeren Legierungsmenge zu einer nahezu quantitativen Trennung der Komponenten führen würde, haben BUCKEL und HILSCH bei ihrer Arbeit die beiden Metalle gleichzeitig aus getrennten Öfen verdampft. In dieser Arbeit wird nun ein Ofen benutzt, der es ermöglicht, die in der Wasserstoffatmosphäre fertig zusammengeschmolzene Legierung portionsweise in Form kleiner Kügelchen zu verdampfen. Bei genügend kleinen Kugeln (Durchmesser 0,5 bis 0,6 mm) ist die fraktionierte Verdampfung innerhalb jeder einzelnen Kugel für die Homogenität der Schichten ohne Belang. Die Kugeln fallen einzeln auf ein Wolframband und werden vollständig verdampft. Um bei der tiefen Aufdampftemperatur von 4,2° K die Rate der sich unvermeidlich kondensierenden Restgase niedrig zu halten, wird möglichst schnell verdampft. Für die Elektronenbeugungsaufnahmen mußten wesentlich dünnere Schichten als für die früher durchgeführten Widerstandsmessungen verwendet werden. Aus der Geometrie der Anordnung und der verdampften Menge der Legierung kann die Dicke bestimmt werden. Sie beträgt im allgemeinen 100 bis 200 Å.

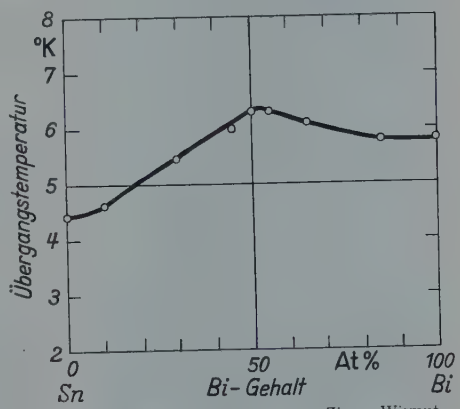


Fig. 2. Übergangstemperaturen von Zinn—Wismut-Schichten nach der Kondensation bei 4,2° K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

§ 3. Meßergebnisse

Zunächst seien kurz die vergleichenden Widerstandsmessungen besprochen, um zu zeigen, daß bei den verwendeten Legierungsschichten mit geringerer Dicke das gleiche Widerstandsverhalten wie bei BUCKEL und HILSCH vorhanden ist. Wie dort zeichnen sich auch hier — was das Widerstandsverhalten anbetrifft — die zwei bekannten Bereiche mit den Prozentsätzen von 0 bis 50 At-% und von 50 bis 100 At-% Bi ab. Ein Widerstandsverlauf aus dem zweiten Bereich ist in Fig. 8 zu sehen. Ebenfalls ergibt sich nach Fig. 2 auch bei diesen Untersuchungen zwischen der Übergangstemperatur und dem Prozentgehalt an Wismut der gleiche Zusammenhang. Nur liegen die Übergangstemperaturen um etwa $^2/_{10}$° tiefer. Dies hat seinen Grund in der Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Schichtdicke. Sie ist in anderen Arbeiten[6,7]

[6] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952).
[7] BARTH, N.: Z. Physik **142**, 58—69 (1955).

ebenfalls schon in Erscheinung getreten und konnte in diesem Falle dadurch nachgewiesen werden, daß eine dicke Zinnschicht den bekannten Sprungpunkt von 4,55° K zeigte.

a) Elektronenbeugungsaufnahmen während des Temperns. Im folgenden wollen wir uns auf zwei Aufnahmereihen beschränken, von denen jede für einen der sich im Widerstandsverhalten unterscheidenden Bereiche charakteristisch ist. So sehen wir in Fig. 3 und 4 die Elektronenbeugungsaufnahmen und die dazu ge-

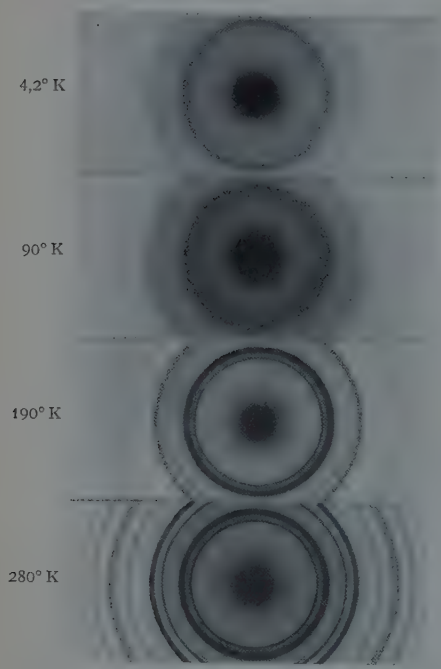


Fig. 3

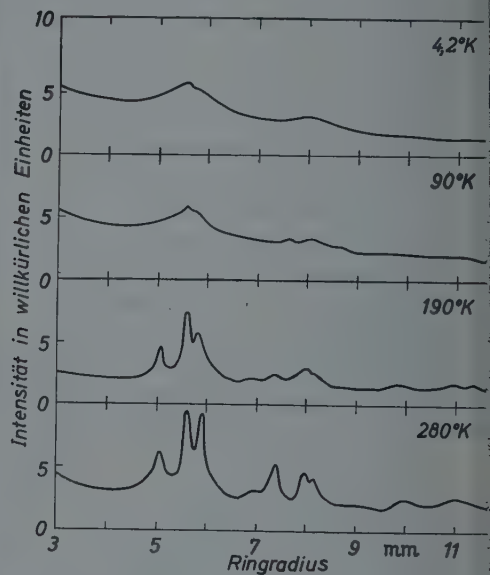


Fig. 4

Fig. 3. Elektronenbeugungsaufnahmen einer bei 4,2° K aufgedampften Zinn—Wismut-Schicht mit 30 At-% Wismut

Fig. 4. Die Elektronenintensitätskurven der Beugungsbilder der Fig. 3. Sie wurden mit Hilfe der Photoplattenempfindlichkeit aus den Photometerkurven erhalten.

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda\cdot r} = 0{,}030\,\text{Å}^{-1}\,\text{mm}^{-1}; \qquad r = \text{Ringradius}$$

hörenden Elektronenintensitätskurven einer bei 4,2° K aufgedampften Zinn—Wismut-Schicht mit 30 At-% Bi. Man erkennt kurz nach dem Aufdampfen zunächst nur die verbreiterten Linien des Zinns, die während des Tempervorganges bis 90° K nur wenig schärfer werden. Erst bei der Aufnahme von 190° K erscheinen die Linien des Wismuts, und von da ab nimmt die Schärfe der Linien beider Komponenten bis Zimmertemperatur wesentlich zu, was besonders deutlich bei den Elektronenintensitätskurven in Erscheinung tritt.

Daraus ergibt sich, daß das Zinn bereits unmittelbar nach dem Aufdampfen kristallin vorhanden ist. Jedoch werden die Zinnkristallite bis zu 190° K von dem fein verteilten Wismut beim Tempern in ihrem Wachstum gestört. Erst nach dem Auskristallisieren des Wismuts ist für die Zinnkristallite ein besseres Wachstum gewährleistet. Besonders deutlich wird dieses, wenn wir die Fig. 5 mit den Beugungsaufnahmen einer 10 At-% Bi enthaltenden Zinnschicht betrachten. Hier ist auf der Aufnahme von 225° K noch keine Linie des Wismuts zu erkennen, und die Zinnlinien haben noch nicht ihre volle Schärfe erreicht. Bei etwa 280° K kristallisiert das Wismut aus, und zwar bildet es sogleich derartig

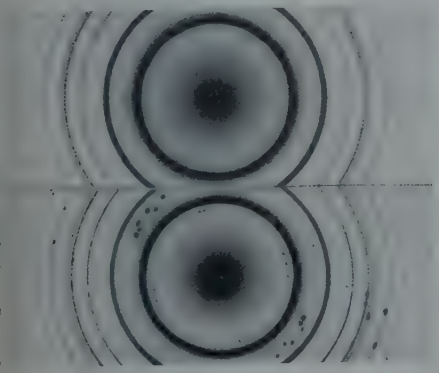


Fig. 5. Elektronenbeugungsaufnahmen einer bei 4,2° K aufgedampften Zinn—Wismut-Schicht mit 10 At-% Wismut

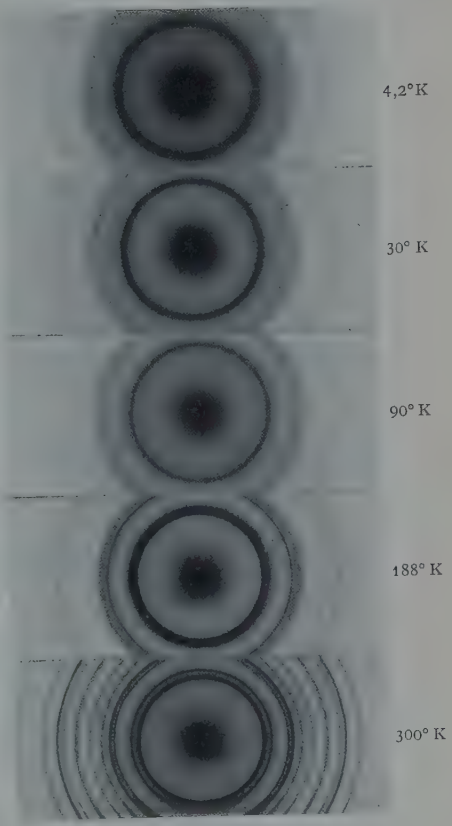


Fig. 6. Elektronenbeugungsaufnahmen einer bei 4,2° K aufgedampften Zinn—Wismut-Schicht mit 65 At-% Wismut

große Kristallite, daß an Stelle der sonst vorhandenen Beugungsringe die für das Wismut typischen Einkristallinterferenzpunkte auftreten, wie sie in ähnlicher Weise von anderen Autoren[8] beobachtet worden sind. Das Zinn bildet während der Auskristallisation des Wismuts ebenfalls große Kristallite, was sich in sehr scharfen unregelmäßig geschwärzten Beugungslinien auf den Beugungsaufnahmen zu erkennen gibt.

Wenden wir uns nun der für den zweiten Bereich charakteristischen Aufnahmereihe Fig. 6 und den dazu gehörenden Elektronenintensitäts-

[8] Richter, H., u. H. Knödler: Z. Naturforsch. 9a, 147—164 (1954).

kurven Fig. 7 zu. Sie werden von einer bei 4,2° K erzeugten Zinn—Wismut-Schicht mit 65 At-% Bi erhalten. Daneben betrachten wir zugleich Fig. 8, die das gleichzeitig gemessene Widerstandsverhalten der Schicht zeigt, und in der die schwarzen Meßpunkte die Stellen kennzeichnen, bei denen Elektronenbeugungsaufnahmen gemacht worden sind. Kurz nach dem Aufdampfen bei 4,2° K erhalten wir sehr verwaschene Ringe, wie sie für amorphe, flüssigkeitsähnliche Strukturen charakteristisch sind. Ebenso wie der Restwiderstand, zeigt auch das Beugungsbild bis 20° K keine Änderung. Bei 30° K — entsprechend einem Punkt, der in der Fig. 8 für das Widerstandsverhalten der Schicht auf dem ersten Widerstandsabfall liegt —, zeigt das Beugungsbild ein anderes Aussehen. Statt der breiten Linien des Wismuts sind die Beugungslinien des Zinns erschienen. Vom Wismut ist keine Linie vorhanden. Die Zinnlinien sind stark verbreitert und werden in dem Bereich, in dem auch beim Widerstand der Schicht nur eine geringe Abnahme zu beobachten ist, bis 180° K nur wenig schärfer. In dem Temperaturbereich, in dem der Restwiderstand einen steilen Anstieg zeigt, tritt parallel dazu auch im Beugungsbild eine Änderung ein. Jetzt erscheinen die Wismutlinien, und zwar nur noch wenig verbreitert. Dem letzten langsam ansteigenden Widerstandsbereich entspricht ein allmähliches Schärferwerden der Beugungslinien beider Komponenten, was wieder besonders deutlich aus den Elektronenintensitätskurven Fig. 7 hervorgeht.

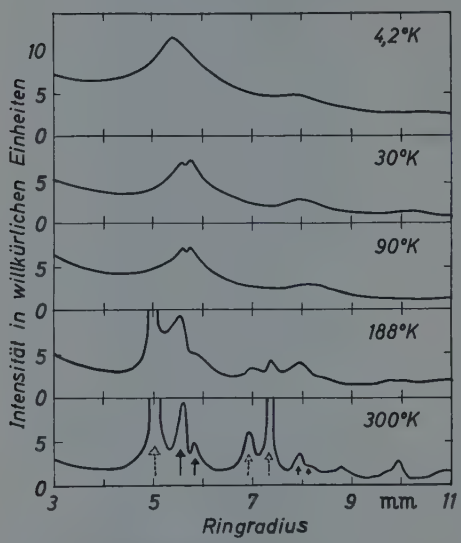


Fig. 7. Elektronenintensitätskurven der Beugungsbilder der Fig. 6. Sie wurden mit Hilfe der Photoplattenempfindlichkeit aus den Photometerkurven erhalten. ···▷ Ein gestrichelt gezeichneter Pfeil kennzeichnet eine Wismutlinie. ▶ Ein ausgezogener Pfeil kennzeichnet eine Zinnlinie.

$\frac{\sin\vartheta}{\lambda \cdot r} = 0{,}030\ \text{Å}^{-1}\,\text{mm}^{-1}$; r = Ringradius

Es zeichnen sich also die Veränderungen im Widerstandsverhalten in allen Einzelheiten in den Elektronenbeugungsaufnahmen ab. Dem starken Widerstandsabfall entspricht im Beugungsbild das Erscheinen der Zinnlinien und dem steilen Widerstandsanstieg das Auftreten der Wismutlinien.

Dieses Widerstandsverhalten und die eben besprochenen Elektronenbeugungsaufnahmen der 65 At-% Bi enthaltenden Schicht sind für den

gesamten Bereich mit einem Wismutgehalt von 50 bis 90 At-% charakteristisch. Für alle Legierungsschichten in diesem Konzentrationsbereich

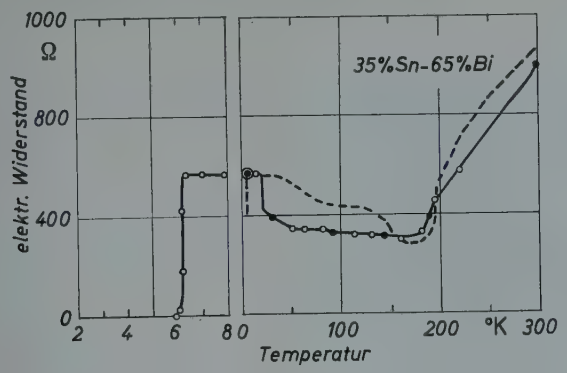


Fig 8. Widerstandsverhalten einer kondensierten Zinn—Wismut-Schicht mit 65 At-% Wismut. ◎ Kennzeichnet die Kondensationstemperatur von 4,2° K. ● Die ausgefüllten Meßpunkte bezeichnen die Stellen bei denen Elektronenbeugungsaufnahmen gemacht wurden

verlaufen die Kristallisationsprozesse des Zinns und des Wismuts deutlich getrennt voneinander. Zunächst scheidet sich das Zinn in kleinen Kristalliten aus, deren Wachstum durch das in fein verteilter Form vor-

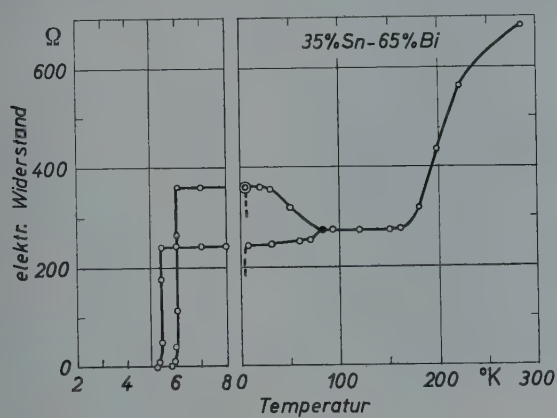


Fig. 9. Das Widerstandsverhalten einer Zinn—Wismut-Schicht mit 65 At-% Wismut bei nochmaliger Abkühlung bei 85° K (●). ◎ Kennzeichnet Kondensationstemperatur von 4,2° K

handene und so stabilisierte Wismut behindert ist. Erst bei etwa 180° K treten die Ordnungsvorgänge in der Wismutphase in Erscheinung.

Wird langsam verdampft, und haben die Legierungskugeln einen Durchmesser, der kleiner als 0,5 mm ist, so erhalten wir eine Schicht, deren Widerstandsverhalten in Fig. 8 durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben ist. Es ist hier der sonst steile Widerstandsabfall auf den

Temperaturbereich von 20 bis 160° K verschmiert. An solchen Schichten zeigen auch die Beugungsbilder keine scharfen Änderungen, sondern bis 160° K die breiten Ringe. Von 160° K ab werden gemeinsam sowohl die Zinn- als auch die Wismutlinien sichtbar. In diesem Falle wird durch das langsame Verdampfen die Rate der sich bei der entstehenden Schicht hinzukondensierenden Restgase so groß, daß der Kristallisationsprozeß bis zu 160° K verzögert ist.

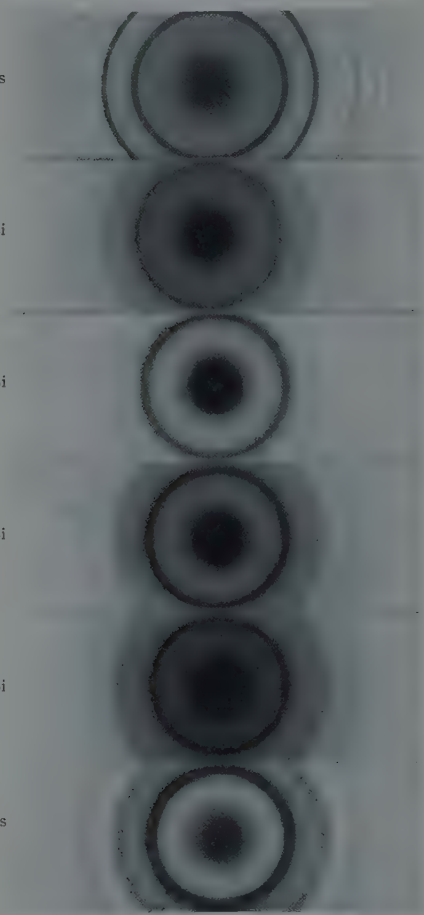


Fig. 10. Elektronenbeugungsaufnahmen von Zinn—Wismut-Schichten mit verschiedenen Wismutgehalten unmittelbar nach der Kondensation bei 4,2° K

An dieser Stelle geben wir in Fig. 9 eine ergänzende Messung zum Widerstandsverhalten obiger Zinn—Wismut-Schichten wieder. Es handelt sich dabei um die Frage, welche Supraleiteigenschaften nach dem ersten Widerstandsabfall, der der Auskristallisation des Zinns entspricht, vorliegen. Die Schicht Fig. 9 wurde bei 4,2° K durch abschreckende Kondensation erzeugt und hatte einen Sprungpunkt von 6,1° K; nach dem Erwärmen bis auf 85° K — also kurz nach dem Widerstandsabfall — wurde erneut abgekühlt, wobei nun ein Sprungpunkt von 5,4° K gefunden wurde. Dieses Ergebnis paßt gut zu unserer Vorstellung von den Ordnungsvorgängen innerhalb der Schicht, denn danach sollte in dem Temperaturbereich zwischen den starken Widerstandsänderungen auskristallisiertes Zinn neben fein verteiltem Wismut vorliegen und in diesem Zustand der Sprungpunkt im wesentlichen vom Wismut bestimmt werden. Man hätte danach in unserem Experiment einen Sprungpunkt von 5,7° K erwartet, wie er der reinen Wismutphase bei unserer Schichtdicke zukommt. Die tatsächlich beobachtete Übergangstemperatur von 5,4° K läßt sich aus dem Verhalten des Wismuts gegenüber

Störsubstanzen verstehen. Es hat sich nämlich gezeigt[9], daß ein Zusatz von 35 At-% irgendeiner Fremdsubstanz — z. B. LiF oder Cu — zu einer derartigen Erniedrigung des Sprungpunktes des Wismuts führt.

b) Elektronenbeugungsaufnahmen unmittelbar nach der Kondensation bei 4,2° K. In Fig. 10 ist eine ausgewählte Anzahl von Beugungsaufnahmen, die wir von Zinn—Wismut-Schichten mit verschiedenen Wismutgehalten nach dem Aufdampfen bei 4,2° K erhalten, wiedergegeben. Auch schon bei den frisch kondensierten Schichten zeichnen sich klar zwei Bereiche von 0 bis 50 At-% und von 50 bis 100 At-% Wismut ab. Im ersten Konzentrationsbereich sind auf den Beugungsaufnahmen nur die Zinnlinien vorhanden. Bei einer reinen Zinnschicht sind die (200)- und (101)-, sowie die nicht ganz aufgelösten (220)-, (211)-Linien, deutlich zu erkennen. Mit wachsendem Wismutgehalt bis zu 50 At-% treten alle Zinnlinien bis auf die (200)-Linie mehr und mehr zurück. Gleichzeitig wird der Untergrund dieser Linie stärker. Von einem Wismutgehalt von 50 At-% ab erhält man mit wachsendem Zusatz an Wismut Beugungsbilder, die ein völlig anderes Aussehen haben und nur noch eine flüssigkeitsähnliche Ringstruktur, wie wir sie vom amorphen Wismut her gewohnt sind, erkennen lassen.

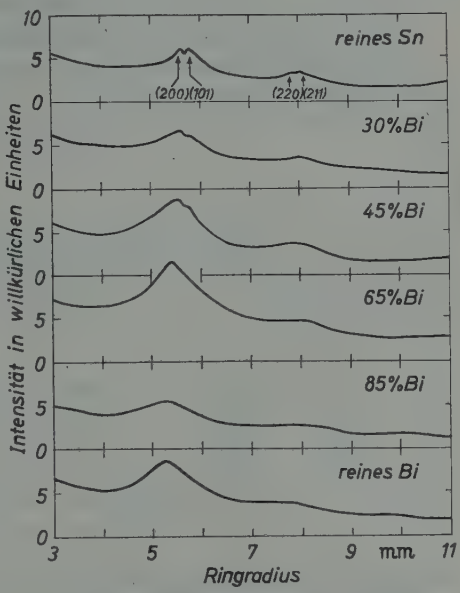


Fig. 11. Elektronenintensitätskurven der Beugungsaufnahmen der Fig. 10. Sie wurden mit Hilfe der Photoplattenempfindlichkeit aus den Photometerkurven erhalten.

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda\cdot r} = 0{,}030\ \text{Å}^{-1}\,\text{mm}^{-1}; \qquad r = \text{Ringradius}$$

Die Verhältnisse werden klarer, wenn wir uns die in Fig. 11 wiedergegebenen zu den Beugungsaufnahmen der Fig. 10 gehörenden Elektronenintensitätskurven ansehen. Auch hier ergibt sich, daß im ersten Konzentrationsbereich der Charakter der Beugungslinien von den Zinnlinien bestimmt wird. Die Beugungslinien der Zinn—Wismut-Schichten mit einem Wismutgehalt, der größer als 45 At-% ist, haben die Form von verwaschenen Flüssigkeitslinien.

---

[9] Barth, N.: Z. Physik **142**, 58—69 (1955).

Eine genaue Betrachtung der Elektronenintensitätskurven der Schichten aus dem ersten Konzentrationsbereich bestätigt die bereits oben erwähnte Verstärkung des Untergrundes der Zinnlinien und ergibt darüber hinaus, daß nur die zu kleineren Ringradien hin gelegene Seite der (200)-Zinnlinie angehoben wird. Auch die Änderung der Lage der (200)-Linie mit wachsenden Atomprozenten Wismut ist zu erkennen.

§ 4. Diskussion

Für die Diskussion der Versuchsergebnisse ist die Deutung der Temperverläufe wegen der klaren Verhältnisse, die in den beiden sich unterscheidenden Konzentrationsbereichen vorliegen, bei den Meßergebnissen bereits vorweggenommen worden. Hier sei noch einmal kurz zusammengefaßt, was sich ergeben hat. Für den Konzentrationsbereich von 0 bis 50 At-% Bi erhielten wir folgende strukturelle Ordnungsvorgänge. Kurz nach dem Aufdampfen haben wir Zinnkristallite, die durch das fein verteilte Wismut während des ersten Temperns in ihrem Wachstum bis zu etwa 190° K gestört werden. Von 190° K ab haben wir Zinn- und auch Wismut-Kristallite nebeneinander, die in ihrer Größe während des Temperns mehr und mehr zunehmen.

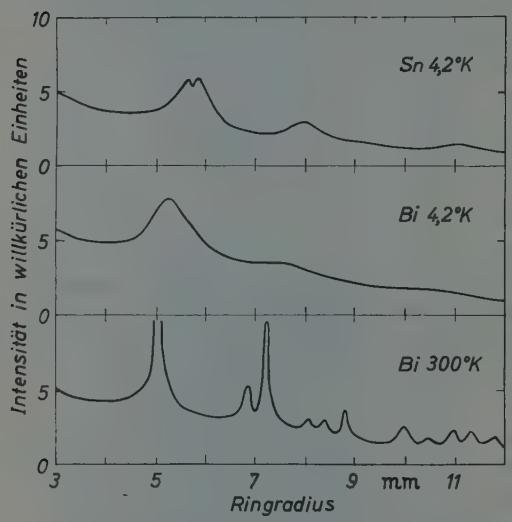


Fig. 12. Elektronenintensitätskurven von Beugungsaufnahmen, die unmittelbar nach der Kondensation einer reinen Zinnschicht und einer reinen Wismutschicht, sowie nach dem Tempern einer reinen Wismutschicht bis zu Zimmertemperatur erhalten wurden.

$$\frac{\sin \vartheta}{\lambda \cdot r} = 0{,}030\,\text{Å}^{-1}\,\text{mm}^{-1}; \qquad r = \text{Ringradius}$$

Völlig andere Ordnungsverhältnisse erhielten wir für den zweiten Konzentrationsbereich mit einem Wismutgehalt von 50 bis 100 At-%. Hier sind die Zinn—Wismut-Schichten kurz nach dem Aufdampfen feinstkristallin aufgebaut. Die Kristallite sind etwa 35 Å groß. Bei etwa 20° K scheidet sich daraus das Zinn in größeren Kristalliten aus. Ihr Wachstum ist während des Temperns bis zu 180° K durch das fein verteilte Wismut stark behindert. Erst bei 180° K scheidet sich auch das Wismut in größeren Kristalliten aus. Beim weiteren Tempern gewinnen die Kristallite beider Komponenten sehr an Größe.

So konnten die aus den Widerstandsmessungen vermuteten Ordnungsvorgänge hier nachgewiesen werden.

Nicht so einfach zu diskutieren sind die Verhältnisse, die kurz nach dem Aufdampfen bei 4,2° K vorliegen. Die Schwierigkeit rührt hauptsächlich daher, daß, wie aus Fig. 12 ersichtlich, das Maximum des ersten Beugungsringes der flüssigkeitsähnlichen Ringstruktur des Wismuts bei 4,2° K um nur 0,4 mm gegen die (200)-Linie des Zinns verschoben liegt, und sich die Beugungsmaxima der beiden Komponenten bei den Zinn—Wismut-Schichten überlagern.

Die Betrachtung der Beugungsaufnahmen Fig. 10 läßt jedoch auch für den strukturellen Aufbau der frisch kondensierten Schichten deut-

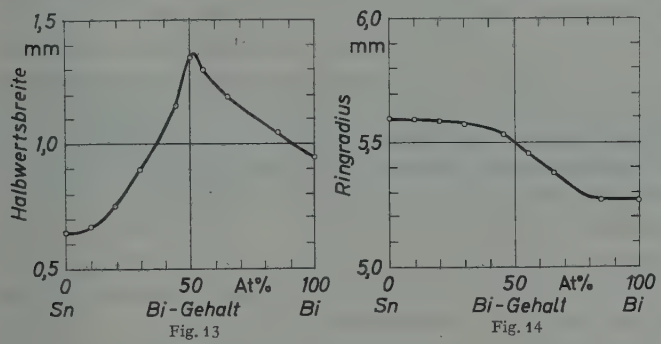


Fig. 13 Fig. 14

Fig. 13. Abhängigkeit der über beide Zinnlinien (200) und (101) genommenen Halbwertsbreite vom Wismutgehalt der Zinn—Wismut-Schichten

Fig. 14. Ringradius der (200)-Zinnlinie in Abhängigkeit vom Wismutgehalt der Zinn—Wismut-Schichten

lich die zwei bekannten Konzentrationsbereiche erkennen. Sowohl aus den Beugungsaufnahmen als auch aus den dazu gehörenden Elektronenintensitätskurven ergibt sich eindeutig, daß wir in dem Konzentrationsbereich von 50 bis 100 At-% Wismut kurz nach dem Aufdampfen Schichten von „feinstkristallinem" Aufbau (Kristallitgröße <35 Å) vor uns haben.

Wesentlich schwieriger sind die Verhältnisse bei geringeren Wismutkonzentrationen ($<$ etwa 50 At-%) zu diskutieren. In den Aufnahmen der Fig. 10 und besonders in den zugehörigen Intensitätskurven der Fig. 11 sind bis 45 At-% Wismut deutlich die Maxima der beiden ersten Zinninterferenzen zu erkennen. Bis zu diesem Wismutgehalt bleibt offenbar der Kristallisationszustand der Zinnkomponente erhalten. Gleichzeitig ist jedoch nach Fig. 13 eine starke Vergrößerung der über beide Zinnlinien (200), (101) genommenen Halbwertsbreite* mit wachsendem Wismutgehalt festzustellen. Dieser Befund darf wohl nicht mit

* Eine Zerlegung in die beiden Zinnlinien ist bei der starken Überlagerung nicht mehr möglich.

einer kleinen Korngröße der Zinnkristallite gedeutet werden. Er rührt vielmehr von der Überlagerung der ersten breiten Wismutinterferenz her, die die innere Flanke der Zinnlinien anhebt. Wir möchten demnach annehmen, daß das Wismut das Wachstum der Zinnkristallite in diesem Konzentrationsbereich nicht sehr beeinflussen kann. Diese geringe Wirksamkeit des Wismuts (im Gegensatz zum Kupfer) für den Aufbau der Zinnkristallite bei der Kondensation kann durch eine hier auftretende zwangsweise Mischkristallbildung erklärt werden. Auch nach Hansen neigt das Zinn zu einer Übersättigung mit Wismut und ist z.B. schon bei etwa 140° C mit einem Wismutgehalt von 20% zu erhalten.

Man wird daran denken, den Nachweis der zwangsweisen Mischkristallbildung an Hand der Linienlage zu versuchen. In Fig. 14 ist der Ringradius der (200)-Zinnlinie gegen den Wismutgehalt aufgetragen. Im Bereich bis etwa 45 At-% Wismut ist nur eine sehr geringe Veränderung zu beobachten. Dieses Ergebnis spricht aber nicht gegen das Vorliegen eines eingefrorenen Mischkristalls. Die Atomradien des Zinns und des Wismuts unterscheiden sich nur wenig voneinander, so daß eine starke Änderung der Gitterkonstanten beim Einbau des Wismuts nicht zu erwarten ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Elektronenbeugungsaufnahmen die aus den Widerstandsmessungen vermutete Mischkristallbildung bis zu einem Wismutgehalt von etwa 40 At-% als naheliegend erscheinen lassen.

Bei höheren Wismutkonzentrationen liegt das Zinn in „feinstkristalliner" Form (Kristallite < 35 Å) gemischt mit dem flüssigkeitsähnlichen Wismut vor. Aus dem Gemenge kristallisieren die Zinn- und die Wismut-Komponente nacheinander unter charakteristischen Widerstandsänderungen aus.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Hilsch, danke ich für die Anregung und die stete Förderung dieser Arbeit. Herrn Dozent Dr. W. Buckel bin ich für manche Diskussion zu Dank verpflichtet. Wesentlich für die Durchführung der Arbeit waren Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 333—354 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie

II. Mehrkomponentensysteme

Von
HELMUT G. REIK

(Eingegangen am 4. März 1957)

Die in der ersten Mitteilung entwickelte Methode wird auf Mehrkomponentensysteme angewandt. Es wird gezeigt, daß auch für Gasmischungen die kinetische Beschreibungsweise irreversibler Vorgänge (einschließlich chemischer Reaktionen) mit der thermodynamischen übereinstimmt, solange die Verteilung durch die Enskog-Lösung $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$ hinreichend genau approximiert wird. Da unsere Methode die Behandlung des modellabhängigen Stoßintegrals vermeidet, gilt diese Feststellung allgemein.

I. Einleitung

1. Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Charakterisierung der Thermodynamik irreversibler Prozesse im Rahmen der Enskogschen Gastheorie beruht auf folgender Überlegung:

Die Grundgleichungen für die thermodynamische Beschreibung von Vorgängen in kontinuierlich ausgebreiteten Medien sind bekanntlich die der Hydrodynamik, ergänzt durch die Energie- und Entropiebilanzgleichung.

Die entsprechenden Gleichungen der kinetischen Theorie werden aus der Boltzmannschen Fundamentalgleichung durch Mittelungsprozesse gewonnen, und zwar erhält man die Entropiebilanz durch Mittelbildung über den Logarithmus der Verteilungsfunktion während die übrigen Gleichungen durch Mittelung über die Stoßinvarianten (Masse, Impuls, Energie) entstehen. Da sich die letztgenannten Gleichungen für alle Verteilungstypen mit den Kontinuitätsgleichungen der Hydrodynamik, dem Impuls- und Energiesatz als identisch erweisen, besteht die Charakterisierung in der Ermittlung derjenigen Enskog-Verteilungen, für die die Entropiebilanzgleichung der Kinetik in die der Thermodynamik irreversibler Prozesse übergeht.

2. Wie im ersten Teil dieser Arbeit [*1*] ausgeführt wurde, kann die im Titel genannte Aufgabe, die an und für sich die Behandlung aller

möglichen Gasmischungen erfordern würde, auf die Charakterisierung der thermodynamischen Näherung für das Ein- und Zweikomponentensystem reduziert werden. Da die Charakterisierung des Einkomponentengases im ersten Teil durchgeführt wurde, verbleibt für diesen Teil die Behandlung des Zweikomponentengases, also nach **1.** die Aufstellung der zu den einzelnen Enskog-Verteilungen gehörenden Entropiebilanzen der kinetischen Theorie und ihr Vergleich mit der Entropiebilanzgleichung der Thermodynamik irreversibler Prozesse.

In Verfolgung dieser Absicht beginnen wir mit einer Darstellung der Ergebnisse der kinetischen Theorie des Zweikomponentengases.

II. Kinetische Theorie des Zweikomponentengases, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen

3. Der Zustand eines Zweikomponentengases ist im Sinne der Kinetik durch die Verteilung f_j der beiden Komponenten charakterisiert ($j = 1.2$). Die zur Verteilung gehörende Dichte ergibt sich aus dem Normierungsintegral, die Größen ϱ_1/ϱ, ϱ_2/ϱ, $\vec{c}_0$, u sind die Mittelwerte des vollständigen Satzes der Stoßinvarianten

$$\varrho = m_1 \int f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + m_2 \int f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2, \tag{1}$$

$$\frac{\varrho_1}{\varrho} = \frac{m_1}{\varrho} \int f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1; \qquad \frac{\varrho_2}{\varrho} = \frac{m_2}{\varrho} \int f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2, \tag{2}$$

$$\vec{c}_0 = \frac{1}{\varrho} \left[m_1 \int \vec{c}_1 f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + m_2 \int \vec{c}_2 f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \right], \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned} u = \frac{1}{\varrho} \Big[\int \Big\{ \frac{m_1}{2} (\vec{c}_0 - \vec{c}_1)^2 + E_i(\Omega_1) \Big\} f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \\ + \int \Big\{ \frac{m_2}{2} (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega_2) \Big\} f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \Big]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die spezifische Entropie s ist durch folgenden Ausdruck definiert

$$s = -\frac{k}{\varrho} \left[\int f_1 \ln f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int f_2 \ln f_2 \, dc_2 \, d\Omega_2 \right]. \tag{5}$$

4. Die zeitliche Veränderung der Verteilung erfolgt nach Maßgabe der Boltzmannschen Fundamentalgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{c}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{c}_1} = I(f_1 f) + I(f_1 f_2) \\ \frac{\partial f_2}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2}{\partial \vec{c}_2} = I(f_2 f_1) + I(f_2 f) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die der Größen (1) bis (4) nach den aus (6) in bekannter Weise abgeleiteten hydrodynamischen Grundgleichungen bzw. der Energiebilanzgleichung [2], [3], [4]*

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}}(\varrho \vec{c}_0), \tag{7}$$

$$\frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial t} = \vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\varrho_1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{I}_1, \tag{8}$$

$$\varrho \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial t} = -\varrho \left(\vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\right) \vec{c}_0 + \varrho_1 \vec{F}_1 + \varrho_2 \vec{F}_2 - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \boldsymbol{P}, \tag{9}$$

$$\varrho \frac{\partial u}{\partial t} = -\varrho \vec{c}_0 \frac{\partial}{\partial \vec{r}} u - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{I}_q + \vec{I}_1 \vec{F}_1 + \vec{I}_2 \vec{F}_2 - \boldsymbol{P} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}, \tag{10}$$

wobei Diffusions- und Wärmestrom sowie Reibungsdrucktensor durch folgende Ausdrücke gegeben sind

$$\vec{I}_1 = -\vec{I}_2 = m_1 \int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 = -m_2 \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2, \tag{11}$$

$$\left.\begin{aligned} \vec{I}_q = \int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) \left[\frac{m_1}{2} (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega_1)\right] f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \\ + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) \left[\frac{m_2}{2} (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega)\right] f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\boldsymbol{P} = m_1 \int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)(\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1 \, dc_1 \, d\Omega_1 + m_2 \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)(\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2. \tag{13}$$

Für die spezifische Entropie erhält man aus (6) nach Einführung der substantiellen Differentiation folgende Bilanz:

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{Ds}{Dt} - k \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1 \ln f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2 \ln f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2\right] \\ + k \int \ln f_1 \left[I(f_1 f) + I(f_1 f_2)\right] d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 \\ + k \int \ln f_2 \left[I(f_2 f_1) + I(f_2 f)\right] d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

---

* Man benutzt dazu die Relationen:

$$m_1 \int \vec{c}_1 I(f_1 f_2) \, d\vec{c}_0 \, d\Omega_1 + m_2 \int \vec{c}_2 I(f_2 f_1) \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 = 0 \tag{a}$$

$$\left.\begin{aligned} \int \left[\frac{m_1}{2} (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega_1)\right] I(f_1 f_2) \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \\ + \int \left[\frac{m_2}{2} (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega_2)\right] I(f_2 f_1) \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 = 0 \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

$$\int I(f_1 f_2) \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 = 0; \qquad \int I(f_2 f_1) \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 = 0. \tag{c}$$

Dabei ist

$$\vec{S} = -k\left[\int(\vec{c}_1 - \vec{c}_0)\, f_1 \ln f_1\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int(\vec{c}_2 - \vec{c}_0)\, f_2 \ln f_2\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right]$$

der Entropiestrom

$$\sigma = -k\left[\int \ln f_1 \{I(f_1 f) + I(f_1 f_2)\}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \ln f_2 \{I(f_2 f_1) + I(f_2 f)\}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right]$$

die Entropieerzeugung durch Stöße.

5. Die stationären Verteilungen werden nach ENSKOG [5], [6] durch eine Reihe von Funktionen dargestellt

$$\left.\begin{aligned} f_1(\vec{c}_1, \Omega_1, \vec{r}, t) &= f_1^{(0)}\left(\vec{c}_1, \Omega_1; \varrho, \frac{\varrho_1}{\varrho}, u, \vec{c}_0\right) + \\ &+ f_1^{(1)}\left(\vec{c}_1, \Omega_1; \varrho, \frac{\varrho_1}{\varrho}, u, \vec{c}_0, \frac{\partial \varrho}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial u}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}\right) + \\ &+ f_1^{(2)}\left(\vec{c}_1, \Omega_1; \varrho, \frac{\varrho_1}{\varrho}, u, \vec{c}_0, \frac{\partial \varrho}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial u}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 \vec{c}_0}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial \vec{r}^2}\right) \\ &= f_1^{(0)}(1 + \Phi_1^{(1)} + \Phi_1^{(2)} + \cdots), \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$\left.\begin{aligned} f_2(\vec{c}_2, \Omega_2, \vec{r}, t) &= f_2^{(0)}\left(\vec{c}_2, \Omega_2; \varrho, \frac{\varrho_1}{\varrho}, u, \vec{c}_0\right) + \\ &+ f_2^{(1)}\left(\vec{c}_2, \Omega_2; \varrho, \frac{\varrho_1}{\varrho}, u, \vec{c}_0, \frac{\partial \varrho}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial u}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}\right) + \\ &+ f_2^{(2)}\left(\vec{c}_2, \Omega_2; \varrho, \frac{\varrho_1}{\varrho}, u, \vec{c}_0, \frac{\partial \varrho}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial u}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}, \frac{\partial^2 \varrho}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 \vec{c}_0}{\partial \vec{r}^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial \vec{r}^2}\right) \\ &= f_2^{(0)}(1 + \Phi_2^{(1)} + \Phi_2^{(2)} + \cdots), \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

deren einzelne Glieder sich aus folgenden Gleichungen bestimmen

$$0 = I(f_1^{(0)} f^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(0)}), \tag{17a}$$

$$0 = I(f_2^{(0)} f_1^{(0)}) + I(f_2^{(0)} f^{(0)}), \tag{17b}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1} \\ &\qquad = I(f_1^{(0)} f^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f_2^{(0)}), \end{aligned}\right\} \quad (18a)$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2} \\ &\qquad = I(f_2^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f_1^{(0)}) + I(f_2^{(0)} f^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f^{(0)}), \end{aligned}\right\} \quad (18b)$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial_1 f_1^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f_1^{(1)}}{\partial t}+\vec{c}_1\frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}_1\frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{c}_1}\\&=I(f_1^{(0)}f^{(2)})+I(f_1^{(1)}f^{(1)})+I(f_1^{(2)}f^{(0)})+I(f_1^{(0)}f_2^{(2)})+I(f_1^{(1)}f_2^{(1)})+I(f_1^{(2)}f_2^{(0)}),\end{aligned}\right\}\quad(19a)$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial_1 f_2^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f_2^{(1)}}{\partial t}+\vec{c}_2\frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}_2\frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{c}_2}\\&=I(f_2^{(0)}f_1^{(2)})+I(f_2^{(1)}f_1^{(1)})+I(f_2^{(2)}f_1^{(0)})+I(f_2^{(0)}f^{(2)})+(f_2^{(1)}f^{(1)})+I(f_2^{(2)}f^{(0)}),\end{aligned}\right\}\quad(19b)$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial_2 f_1^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_1 f_1^{(1)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f_1^{(2)}}{\partial t}+\vec{c}_1\frac{\partial f_1^{(2)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}_1\frac{\partial f_1^{(2)}}{\partial \vec{c}_1}\\&\qquad=I(f_1^{(0)}f^{(3)})+I(f_1^{(1)}f^{(2)})+I(f_1^{(2)}f^{(1)})+I(f_1^{(3)}f^{(0)})\\&\qquad\quad+I(f_1^{(0)}f_2^{(3)})+I(f_1^{(1)}f_2^{(2)})+I(f_1^{(2)}f_2^{(1)})+I(f_1^{(3)}f_2^{(0)}),\end{aligned}\right\}\quad(20a)$$

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial_2 f_2^{(0)}}{\partial t}+\frac{\partial_1 f_2^{(1)}}{\partial t}+\frac{\partial_0 f_2^{(2)}}{\partial t}+\vec{c}_2\frac{\partial f_2^{(2)}}{\partial \vec{r}}+\vec{F}_2\frac{\partial f_2^{(2)}}{\partial \vec{c}_2}\\&\qquad=I(f_2^{(0)}f_1^{(3)})+I(f_2^{(1)}f_1^{(2)})+I(f_2^{(2)}f_1^{(1)})+I(f_2^{(3)}f_1^{(0)})\\&\qquad\quad+I(f_2^{(0)}f^{(3)})+I(f_2^{(1)}f^{(2)})+I(f_2^{(2)}f^{(1)})+I(f_2^{(3)}f^{(0)}).\end{aligned}\right\}\quad(20b)$$

Dabei bedeuten die Indizes 0, 1, 2, usw. bei der Differentiation nach der Zeit, daß bei der Berechnung von $\frac{\partial \varrho}{\partial t}$, $\frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial t}$, $\frac{\partial u}{\partial t}$, $\frac{\partial \vec{c}_0}{\partial t}$ bzw. der höheren Ableitungen Diffusions- und Wärmestrom sowie Reibungsdrucktensor in der durch $f^{(0)}$ bzw. $f_j^{(0)}+f_j^{(1)}$ usw. bestimmten Näherung einzusetzen sind.

$$\vec{I}_1^{(l)}=m_1\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)\,f_1^{(l)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1,\tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned}\vec{I}_q^{(l)}=\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)\left[\frac{m_1}{2}(\vec{c}_1-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega_1)\right]f_1^{(l)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\+\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)\left[\frac{m_2}{2}(\vec{c}_2-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega_2)\right]f_2^{(l)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2,\end{aligned}\right\}\tag{22}$$

$$\vec{P}^{(l)}=m_1\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)(\vec{c}_1-\vec{c}_0)\,f_1^{(l)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+m_2\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)(\vec{c}_2-\vec{c}_0)\,f_2^{(l)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega^2.\tag{23}$$

$$l=0,1,2,\ldots.$$

Die Eindeutigkeit der Funktionen $f_j^{(l)}$ wird durch folgende Forderung erreicht:

$$\int f_1^{(l)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1=0\qquad\int f_2^{(l)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0,\tag{24}$$

$$m_1\int\vec{c}_1 f_1^{(l)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+m_2\int\vec{c}_2 f_2^{(l)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0,\tag{25}$$

$$\left.\begin{aligned}\int\left[\frac{m_1}{2}(\vec{c}_1-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega_1)\right]f_1^{(l)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\+\int\left[\frac{m_2}{2}(\vec{c}_2-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega_2)\right]f_2^{(l)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0.\end{aligned}\right\}\tag{26}$$

$$l=1,2,\ldots.$$

Sie bewirkt, daß die Enskog-Lösungen $f_j^{(l)}$ einzeln ohne Einfluß auf das Normierungsintegral und die Mittelwerte der Stoßinvarianten sind.

6. Aus (17) folgt, daß die Logarithmen von $f_j^{(0)}$ Linearkombinationen der Stoßinvarianten werden und daß die Koeffizienten der einander entsprechenden Phasenfunktionen $m_j\,\vec{c}_j$ bzw. $\frac{m_j}{2}(\vec{c}_i-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega_j)$ gleich sind.

Unter Berücksichtigung von (24) bis (26) ergibt sich insbesondere

$$\ln f_j^{(0)}=-\frac{1}{kT}\left[\frac{m_j}{2}(\vec{c}_j-\vec{c}_0)^2+E_i(\Omega_j)\right]-\ln Z_j,\tag{27}$$

wobei Z_j die Zustandssumme der Partikelart j ist. Damit gelten für $\ln f_1^{(0)}$ bzw. $\ln f_2^{(0)}$ die Relationen

$$\left.\begin{aligned}\int I(f_1f)\ln f_1^{(0)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1=0\qquad\int I(f_2f)\ln f_2^{(0)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0\\\int I(f_1f_2)\ln f_1^{(0)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int I(f_2f_1)\ln f_2^{(0)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0,\end{aligned}\right\}\tag{28}$$

deren Richtigkeit sich aus den Beziehungen (a), (b), (c) ergibt. (Vgl. die Fußnote auf S. 335.)

7. Mit der Enskogschen Darstellung (15), (16) erhält man den folgenden Ausdruck für die spezifische Entropie

$$\left.\begin{aligned}s^{(0)}+s^{(1)}+s^{(2)}+\cdots=-\frac{k}{\varrho}\Big[\int f_1^{(0)}\ln f_1^{(0)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(0)}\ln f_2^{(0)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2+\\+\frac{1}{2}\int f_1^{(0)}\,\Phi_1^{(1)}\,\Phi_1^{(1)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\frac{1}{2}\int f_2^{(0)}\,\Phi_2^{(1)}\,\Phi_2^{(1)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2+\\+\int f_1^{(0)}\,\Phi_1^{(1)}\,\Phi_1^{(2)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(0)}\,\Phi_2^{(1)}\,\Phi_2^{(2)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2-\\-\frac{1}{6}\int f_1^{(0)}\,\Phi_1^{(1)\,3}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1-\frac{1}{6}\int f_2^{(0)}\,\Phi_2^{(1)\,3}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2+\cdots\Big],\end{aligned}\right\}\tag{29}$$

wenn man die mit Hilfe von (24) bis (26) zu gewinnende Relation

$$\int f_1^{(l)}\ln f_1^{(0)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(l)}\ln f_2^{(0)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0\qquad l=1,2,\ldots\tag{30}$$

beachtet.

Nach (29) hat die spezifische Entropie für $\Phi_1^{(1)} = \Phi_2^{(1)} = 0$ einen stationären Wert. Man wird also auch im Fall des Zweikomponentengases erwarten, daß die thermodynamische Beschreibungsweise nicht nur für den trivialen Fall der lokalen Gleichgewichtsverteilung, sondern auch für den Fall kleiner, nur durch die Funktionen $\Phi_1^{(1)}$ und $\Phi_2^{(1)}$ zu beschreibender Gleichgewichtsabweichungen zutreffende Ergebnisse liefert. Die Untersuchungen der Abschnitte III, IV werden dies im einzelnen zeigen.

III. Die 0., 1., 2. Näherung für die Entropiebilanzgleichung in einem Zweikomponentengas, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen

8. Zur Aufstellung der Entropiebilanz in nullter Näherung multipliziert man (18a) mit $\ln f_1^{(0)}$ und integriert über $d\vec{c}_1\, d\Omega_1$. Die entsprechenden Operationen werden mit (18b) durchgeführt. Bei der Addition der so gewonnenen Gleichungen verschwindet die rechte Seite. Für die linke erhält man nach Umformung durch partielle Integration zunächst

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial_0}{\partial t}\left[\int f_1^{(0)} \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right] + \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left[\int c_1 f_1^{(0)} \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \vec{c}_2 f_2^{(0)} \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right] - \\
&\quad - \int f_1^{(0)} \frac{\partial_0 \ln f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \int f_2^{(0)} \frac{\partial_0 \ln f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 - \\
&\quad - \int \vec{c}_1 f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \int \vec{c}_2 f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 - \\
&\quad - F_1 \int f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \vec{F}_2 \int f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0
\end{aligned}$$

oder nach Einführung der substantiellen Differentiation

$$\frac{D_0}{Dt} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

und einiger Rechnung schließlich

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho \frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} - k \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(0)} \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(0)} \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right] + \\
&\quad + k\left[\int f_1^{(0)} \frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{D_0 \ln f_2^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right] + \\
&\quad + k\left[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right] + \\
&\quad + k\left[\vec{F}_1 \int f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\right] = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (31)$$

9. Im nächsten Näherungsschritt multipliziert man (18a) mit $\ln f_1^{(0)} + \Phi_1^{(1)}$, (19a) mit $\ln f_1$ und integriert über $dc_1\, d\Omega_1$; die Ausführung entsprechender Operationen mit (18b), (19b), Addition der so erhaltenen Gleichungen und Beachtung von (28) liefert

$$\left.\begin{aligned}
&\int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \ln f_1^{(0)} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_1 \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \ln f_2^{(0)} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \vec{F}_2 \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&+ \int \Phi_1^{(1)} \frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \Phi_1^{(1)} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_1 \int \Phi_1^{(1)} \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \Phi_2^{(1)} \frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \Phi_2^{(1)} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \vec{F}_2 \int \Phi_2^{(1)} \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&+ \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial_1 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial_0 f_1^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad + \int \ln f_1^{(0)} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_1 \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial_1 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial_0 f_2^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&\qquad + \int \ln f_2^{(0)} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \vec{F}_2 \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \\
&= \int \Phi_1^{(1)} \left[I(f_1^{(0)} f^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f_2^{(0)}) \right] d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \Phi_2^{(1)} \left[I(f_2^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f_1^{(0)}) + I(f_2^{(0)} f^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f^{(0)}) \right] d\vec{c}_2\, d\Omega_2 .
\end{aligned}\right\}$$

Die Umformung der beiden ersten Zeilen der linken Gleichungsseite ist schon unter **8.** durchgeführt worden und ergab nach Multiplikation mit $-k$ Gl. (31). Die dritte und vierte Zeile der linken Gleichungsseite liefert keinen Beitrag zur Bilanz von $s^{(0)}$ oder $s^{(1)}$, wie die Umformung der jeweils ersten Glieder dieser Zeilen zeigt.

$$\begin{aligned}
&\int \Phi_1^{(1)} \frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \Phi_2^{(1)} \frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \\
&= \frac{\partial_0}{\partial t} \left[\int f_1^{(0)} \Phi_1^{(1)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \Phi_2^{(1)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \right] - \\
&\qquad - \int f_1^{(0)} \frac{\partial_0 \Phi_1^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \int f_2^{(0)} \frac{\partial_0 \Phi_2^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 .
\end{aligned}$$

Da sie infolgedessen nicht interessieren, werden sie [vgl. (18a, b)] gegen die rechte Seite von (32) weggehoben.

Die Umformung der verbliebenen Glieder durch partielle Integration unter Beachtung von (29) führt nach Multiplikation mit $-k$ auf

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial_1 \varrho s^{(0)}}{\partial t} - k\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\Big[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(1)} \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad\qquad + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(1)} \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\int f_1^{(1)} \frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(1)} \frac{D_0 \ln f_2^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\int f_1^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(1)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(1)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\vec{F}_1 \int f_1^{(1)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int f_2^{(1)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big].
\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Berücksichtigt man die unmittelbar aus der Kontinuitätsgleichung (7) abzulesende Beziehung

$$\frac{\partial_1 \varrho}{\partial t} = 0$$

die Definition

$$\frac{D_{0+1}}{Dt} = \frac{\partial_0}{\partial t} + \frac{\partial_1}{\partial t} + \vec{c}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

und die Relation*

$$\int f_1^{(1)} \frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(1)} \frac{D_0 \ln f_2^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0, \tag{34}$$

so erhält man durch Addition der Gln. (31), (33) die erste Näherung für die Entropiebilanz

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} - k\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\Big[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)(f_1^{(0)} + f_1^{(1)}) \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad\qquad + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)(f_2^{(0)} + f_2^{(1)}) \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\int f_1^{(0)} \frac{D_{0+1} \ln f_1^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{D_{0+1} \ln f_2^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)(f_1^{(0)} + f_1^{(1)}) \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad\qquad + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)(f_2^{(0)} + f_2^{(1)}) \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] + \\
&+ k\Big[\vec{F}_1 \int (f_1^{(0)} + f_1^{(1)}) \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int (f_2^{(0)} + f_2^{(1)}) \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2\Big] = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

---

* Die Richtigkeit von (34) ergibt sich aus den Gln. (24) bis (26).

10. Gl. (29) zeigt, wie man die Entropiebilanz in zweiter Näherung erhält: Man multipliziert (18a) mit $\Phi_1^{(2)} - \frac{1}{2}\Phi_1^{(1)2}$, (19a) mit $\Phi_1^{(1)}$, (20a) mit $\ln f_1^{(0)}$ und integriert über $d\vec{c}_1\, d\Omega_1$. Die entsprechenden Operationen führt man mit den Gln. (18b), (19b), (20b) durch. Addiert man die erhaltenen Gleichungen, so treten in dieser Näherung folgende Glieder zur linken Seite von (32) hinzu

$$\left.\begin{aligned}
&\int \Phi_1^{(2)} \frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \Phi_1^{(2)} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad + \vec{F}_1 \int \Phi_1^{(2)} \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \Phi_2^{(2)} \frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \Phi_2^{(2)} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&\qquad + \vec{F}_2 \int \Phi_2^{(2)} \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 - \\
&- \frac{1}{2} \int \Phi_1^{(1)2} \frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \frac{1}{2} \int \Phi_1^{(1)2} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \\
&\qquad - \frac{1}{2} \vec{F}_1 \int \Phi_1^{(1)2} \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 - \\
&- \frac{1}{2} \int \Phi_2^{(1)2} \frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 - \frac{1}{2} \int \Phi_2^{(1)2} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 - \\
&\qquad - \frac{1}{2} \vec{F}_2 \int \Phi_2^{(1)2} \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&+ \int \Phi_1^{(1)} \frac{\partial_1 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \Phi_1^{(1)} \frac{\partial_0 f_1^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad + \int \Phi_1^{(1)} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_1 \int \Phi_1^{(1)} \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \Phi_2^{(1)} \frac{\partial_1 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \Phi_2^{(1)} \frac{\partial_0 f_2^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&\qquad + \int \Phi_2^{(1)} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2 d\Omega_2 + \vec{F}_2 \int \Phi_2^{(1)} \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&+ \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial_2 f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial_1 f_1^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial_0 f_1^{(2)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&\qquad + \int \ln f_1^{(0)} \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(2)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + F_1 \int \ln f_1^{(0)} \frac{\partial f_1^{(2)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\
&+ \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial_2 f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial_1 f_2^{(1)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial_0 f_2^{(2)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + \\
&\qquad + \int \ln f_2^{(0)} \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(2)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 + F_2 \int \ln f_2^{(0)} \frac{\partial f_2^{(2)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 .
\end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Die rechte Seite von (35) wird dementsprechend um die Glieder

$$\left.\begin{aligned}
&\int\left(\Phi_1^{(2)}-\frac{1}{2}\Phi_1^{(1)\,2}\right)[I(f_1^{(0)}f^{(1)})+I(f_1^{(1)}f^{(0)})+\\
&\qquad\qquad+I(f_1^{(0)}f_2^{(1)})+I(f_1^{(1)}f_2^{(0)})]\,dc_1\,d\Omega_1+\\
&+\int\left(\Phi_2^{(2)}-\frac{1}{2}\Phi_2^{(1)\,2}\right)[I(f_2^{(0)}f_1^{(1)})+I(f_2^{(1)}f_1^{(0)})+\\
&\qquad\qquad+I(f_2^{(0)}f^{(1)})+I(f_2^{(1)}f^{(0)})]\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2+\\
&+\int\Phi_1^{(1)}[I(f_1^{(0)}f^{(2)})+I(f_1^{(1)}f^{(1)})+I(f_1^{(2)}f^{(0)})+\\
&\qquad\qquad+I(f_1^{(0)}f_2^{(2)})+I(f_1^{(1)}f_2^{(1)})+I(f_1^{(2)}f_2^{(0)})]\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\
&+\int\Phi_2^{(1)}[I(f_2^{(0)}f_1^{(2)})+I(f_2^{(1)}f_1^{(1)})+I(f_2^{(2)}f_1^{(0)})+\\
&\qquad\qquad+I(f_2^{(0)}f^{(2)})+I(f_2^{(1)}f^{(1)})+I(f_2^{(2)}f^{(0)})\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2
\end{aligned}\right\}\quad(37)$$

vermehrt.

Zunächst erkennt man, daß die zwei ersten Zeilen von (36) keinen Beitrag zur Bilanz von $s^{(0)}$ oder $s^{(1)}$ liefern. Sie werden infolgedessen [vgl. (18a, b)] gegen die entsprechenden Glieder von (37) weggehoben.

Die zwei letzten Zeilen von (36) liefern einen Beitrag zur Bilanz von $s^{(0)}$. Ihre Umformung unter Beachtung der aus der Kontinuitätsgleichung folgenden Beziehung

$$\frac{\partial_2\varrho}{\partial t}=0$$

und der Relationen*

$$\int f_1^{(2)}\frac{D_0\ln f_1^{(0)}}{Dt}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(2)}\frac{D_0\ln f_2^{(0)}}{Dt}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0,\qquad(38)$$

$$\int f_1^{(1)}\frac{\partial_1\ln f_1^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(1)}\frac{\partial_1\ln f_2^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0\qquad(39)$$

führt nach Multiplikation mit $-k$ auf

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho\frac{\partial_2 s^{(0)}}{\partial t}-k\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left[\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)f_1^{(2)}\ln f_1^{(0)}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)f_2^{(2)}\ln f_2^{(0)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\right]+\\
&\quad+k\left[\int f_1^{(0)}\frac{\partial_2\ln f_1^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(0)}\frac{\partial_2\ln f_2^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\right]+\\
&\quad+k\left[\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)f_1^{(2)}\frac{\partial\ln f_1^{(0)}}{\partial\vec{r}}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)f_2^{(2)}\frac{\partial\ln f_2^{(0)}}{\partial\vec{r}}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\right]+\\
&\quad+k\left[\vec{F}_1\int f_1^{(2)}\frac{\partial\ln f_1^{(0)}}{\partial\vec{c}_1}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\vec{F}_2\int f_2^{(2)}\frac{\partial\ln f_2^{(0)}}{\partial\vec{c}_2}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\right].
\end{aligned}\right\}\quad(40)$$

Die noch verbliebenen Zeilen tragen zur Bilanz von $s^{(1)}$ bei. Auf Grund der Gl. (39), verschwindet

$$\int\Phi_1^{(1)}\frac{\partial_1 f_1^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int\Phi_2^{(1)}\frac{\partial_1 f_2^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2$$
$$=\int f_1^{(1)}\frac{\partial_1\ln f_1^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(1)}\frac{\partial_2\ln f_2^{(0)}}{\partial t}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2,$$

* Vgl. die Fußnote auf S. 341.

die übrigen Glieder ergeben nach elementaren Umformungen

$$\left.\begin{aligned}\varrho\frac{D_0 s^{(1)}}{Dt}-k\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\frac{1}{2}\Big[\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)\,f_1^{(1)}\,\Phi_1^{(1)}\,dc_1\,d\Omega_1-\\ -\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)\,f_2^{(1)}\,\Phi_2^{(1)}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\Big].\end{aligned}\right\}\tag{41}$$

Unter Benutzung der Definition

$$\frac{D_{0+1+2}}{Dt}=\frac{\partial_0}{\partial t}+\frac{\partial_1}{\partial t}+\frac{\partial_2}{\partial t}+\vec{c}_0\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{r}}$$

erhält man aus (35), (37), (40), (41) folgenden Ausdruck für die Entropiebilanz in zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned}&\varrho\Big[\frac{D_{0+1+2}}{Dt}s^{(0)}+\frac{D_0 s^{(1)}}{Dt}\Big]-\\ &-k\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\Big[\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)\Big\{(f_1^{(0)}+f_1^{(1)}+f_1^{(2)})\ln f_1^{(0)}+\frac{1}{2}f_1^{(1)}\,\Phi_1^{(1)}\Big\}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\ &\qquad+\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)\Big\{(f_2^{(0)}+f_2^{(1)}+f_2^{(2)})\ln f_2^{(0)}+\frac{1}{2}f_2^{(1)}\,\Phi_2^{(1)}\Big\}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\Big]+\\ &+k\Big[\int f_1^{(0)}\frac{D_{0+1+2}\ln f_1^{(0)}}{Dt}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\int f_2^{(0)}\frac{D_{0+1+2}\ln f_2^{(0)}}{Dt}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\Big]+\\ &+k\Big[\int(\vec{c}_1-\vec{c}_0)\,(f_1^{(0)}+f_1^{(1)}+f_1^{(2)})\frac{\partial\ln f_1^{(0)}}{\partial\vec{r}}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\ &\qquad+\int(\vec{c}_2-\vec{c}_0)\,(f_2^{(0)}+f_2^{(1)}+f_2^{(2)})\frac{\partial\ln f_2^{(0)}}{\partial\vec{r}}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\Big]+\\ &+k\Big[\vec{F}_1\int(f_1^{(0)}+f_1^{(1)}+f_1^{(2)})\frac{\partial\ln f_1^{(0)}}{\partial\vec{c}_1}\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\ &\qquad+\vec{F}_2\int(f_2^{(0)}+f_2^{(1)}+f_2^{(2)})\int\frac{\partial\ln f_2^{(0)}}{\partial\vec{c}_2}\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2\Big]+\\ &+k\int\Phi_1^{(1)}\,[I(f_1^{(0)}f^{(2)})+I(f_1^{(1)}f^{(1)})+I(f_1^{(2)}f^{(0)})+\\ &\qquad+I(f_1^{(0)}f_2^{(2)})+I(f_1^{(1)}f_2^{(1)})+I(f_1^{(2)}f_2^{(0)})]\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1+\\ &+k\int\Phi_2^{(1)}\,[I(f_2^{(0)}f_1^{(2)})+I(f_2^{(1)}f_1^{(1)})+I(f_2^{(2)}f_1^{(0)})+\\ &\qquad+I(f_2^{(0)}f^{(2)})+I(f_2^{(1)}f^{(1)})+I(f_2^{(2)}f^{(0)})]\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2-\\ &-\frac{k}{2}\int\Phi_1^{(1)\,2}\,[I(f_1^{(0)}f^{(1)})+I(f_1^{(1)}f^{(0)})+I(f_1^{(0)}f_2^{(1)})+I(f_1^{(1)}f_2^{(0)})]\,d\vec{c}_1\,d\Omega_1-\\ &-\frac{k}{2}\int\Phi_2^{(1)\,2}\,[I(f_2^{(0)}f_1^{(1)})+I(f_2^{(1)}f_1^{(0)})+I(f_2^{(0)}f^{(1)})+I(f_2^{(1)}f^{(0)})]\,d\vec{c}_2\,d\Omega_2=0.\end{aligned}\right\}\tag{42}$$

11. An dieser Stelle ist die Bemerkung anzuschließen, daß die den Enskog-Lösungen $f_i^{(0)}$ bzw. $f_i^{(0)}+f_i^{(1)}$ entsprechenden Entropiebilanzen wie

im Falle des Einkomponentengases Bewegungsgleichungen für die Mittelwerte von $\ln f_j^{(0)}$ sind. Sie sind damit Bilanzen, für die Mittelwerte einer Linearkombination von Stoßinvarianten. Dies bestätigt die Erwartung, daß die thermodynamische Beschreibung der Vorgänge in gasförmigen Zweikomponentensystemen in dieser Näherung mit der kinetischen übereinstimmt. Aus dem Ausdruck für die zweite Näherung der Entropiebilanz folgt dahingegen, daß für Verteilungen, die durch die Enskog-Lösung $f_j^{(0)} + f_j^{(1)} + f_j^{(2)}$ dargestellt werden, die thermodynamische Methode keine adäquate Beschreibung der Vorgänge liefert. Wir haben uns im folgenden also nurmehr mit den Bewegungsgleichungen (31) und (35) zu beschäftigen und daraus mit Hilfe von (27) die Entropiebilanzen durch Diffusion, Wärmeleitung und innere Reibung darzustellen.

IV. Die Darstellung der Entropiebilanz durch Diffusion, Wärmeleitung und innere Reibung. Der Fall des ungehemmten und des gehemmten Energieaustausches zwischen translatorischen und inneren Freiheitsgraden

12. (27) gibt für die Gleichgewichtsverteilung im Zweikomponentensystem den folgenden Ausdruck:

$$\ln f_j^{(0)} = -\frac{1}{kT}\left[\frac{m_j}{2}(\vec{c}_j - \vec{c}_0)^2 + E_j(\Omega_j)\right] - \ln Z_j.$$

Für die Ableitungen des Logarithmus nach $\vec{r}$ und $\vec{c}_j$ gelten deshalb die im ersten Teil dieser Arbeit unter **15.** aufgestellten Beziehungen, wobei die Formeln jeweils mit j zu indizieren sind. Für die Ableitung nach der Zeit gilt dahingegen

$$\frac{D_0 \ln f_j^{(0)}}{Dt} = \frac{1}{kT^2}\left[\frac{m_j}{2}(\vec{c}_j - \vec{c}_0)^2 + E_i(\Omega_j)\right]\frac{D_0 T}{Dt} + \frac{m_j}{kT}(\vec{c}_j - \vec{c}_0)\cdot\frac{D_0\vec{c}_0}{Dt} -$$

$$- \frac{\partial \ln Z_j}{\partial T}\frac{D_0 T}{Dt} + m_j \frac{\partial \frac{\ln Z_j}{m_j}}{\partial \frac{1}{\varrho}}\frac{1}{\varrho^2}\frac{D_0 \varrho}{Dt} - m_j \frac{\partial \frac{\ln Z_j}{m_j}}{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}\frac{D_0 \frac{\varrho_1}{\varrho}}{Dt}$$

wegen des Zusammenhanges

$$\mu_j = -\frac{kT}{m_j}\ln Z_i$$

bestehen die Beziehungen

$$\frac{\partial \ln Z_j}{\partial T} = \frac{\bar{\varepsilon}_j}{kT^2}; \qquad \frac{\partial \frac{\ln Z_j}{m_j}}{\partial \frac{1}{\varrho}} = \frac{p}{kT},$$

wobei μ_j das chemische Potential pro Masseneinheit, $\bar{\varepsilon}_j$ die innere Energie pro Molekül j bedeutet. Bei der Durchführung der durch (31) und (35) vorgeschriebenen Integrationsprozesse erhält man die Gleichungen

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)\, f_1^{(0)} \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)\, f_2^{(0)} \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0\,,$$

$$\vec{I}_q^{(0)} = 0$$

$$\vec{I}_j^{(0)} = 0$$

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)\, f_1^{(1)} \ln f_1^{(0)}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\ + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)\, f_2^{(1)} \ln f_2^{(0)}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = -\frac{\vec{I}_q^{(1)}}{kT} + \frac{\vec{I}_1^{(1)}}{k} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}$$

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)\, f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)\, f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \\ = \frac{m_1}{kT} \int f_1^{(0)} (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) \left[(\vec{c}_1 - \vec{c}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right] \vec{c}_0\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \\ + \frac{m_2}{kT} \int f_2^{(0)} (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) \left[(\vec{c}_2 - \vec{c}_0) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right] \vec{c}_0\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \\ = \frac{1}{kT}\, p\, \boldsymbol{U} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$$

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)\, f_1^{(1)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)\, f_2^{(1)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \\ = -\frac{\vec{I}_q^{(1)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T} + \frac{\vec{I}_1^{(1)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T} \right) + \frac{\boldsymbol{P}^{(1)}}{kT} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$$

$$\vec{F}_1 \int f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0$$

$$\vec{F}_1 \int f_1^{(1)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int f_2^{(1)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = -\frac{\vec{I}_1}{k} \left(\frac{\vec{F}_1}{T} - \frac{\vec{F}_2}{T} \right)$$

$$\int f_1^{(0)} \frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{D_0 \ln f_2^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = -\frac{p}{kT} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{c}_0$$

$$\int f_1^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0\,,$$

wobei für die Herleitung der beiden letzten das Bestehen der Gibbs-Duhemschen Relation

$$\frac{\varrho_1}{\varrho} \frac{\partial \mu_1}{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}} + \frac{\varrho_2}{\varrho} \frac{\partial \mu_2}{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}} = 0$$

zu beachten ist.

Einsetzen der Integrale in (31) und (35) ergibt dann*

$$\frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} = 0 \tag{43}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} &\varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\vec{I}_q^{(1)} - \vec{I}_1^{(1)}(\mu_1 - \mu_2)}{T} - \\ &- \vec{I}_q^{(1)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} [\boldsymbol{P}^{(0+1)} - p\boldsymbol{U}] : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}} + \\ &+ \vec{I}_1^{(1)} \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\mu_1}{T} - \frac{\vec{F}_1}{T} \right\} - \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\mu_2}{T} - \frac{\vec{F}_2}{T} \right\} \right]. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Gl. (43), die unter der Voraussetzung des überall eingestellten lokalen Gleichgewichtes gilt, entspricht der hydrodynamischen Näherung für nicht wärmeleitende, ideal fluide Medien. Da der Diffusionsstrom verschwindet, sind die Bewegungsgleichungen von Ein- und Mehrkomponentensystemen in dieser Näherung dieselben.

(44) ist mit der thermodynamisch gewonnenen Entropiebilanzgleichung für Zweikomponentensysteme ohne chemische Reaktionen [*8*] bis [*11*] dann identisch, wenn man unter dem in die letztere Gleichung eingehenden Wärme- und Diffusionsstrom bzw. dem Reibungsdrucktensor die mit der Enskog-Lösung $f_j^{(1)}$ bzw. $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$ berechnete Näherung versteht**.

13. Der Vollständigkeit halber sollen die Energie- und Entropiebilanzgleichungen des Zweikomponentengases auch für den Fall der thermischen Isolation zwischen translatorischen und inneren Freiheitsgraden angegeben werden.

Die spezifische innere Energie der translatorischen und inneren Freiheitsgrade ist durch die Ausdrücke bestimmt

$$u_a = \frac{1}{\varrho} \left[\int \frac{m_1}{2} (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)^2 f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int \frac{m_2}{2} (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)^2 f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \right]$$

$$u_i = \frac{1}{\varrho} \left[\int E_i(\Omega_1) f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int E_i(\Omega_2) f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \right],$$

deren Änderung nach folgenden Beziehungen erfolgt

$$\varrho \frac{\partial u_a}{\partial t} = -\varrho \vec{c}_0 \frac{\partial u_a}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial \vec{I}_{qa}}{\partial \vec{r}} + \vec{I}_1 \cdot \vec{F}_1 + \vec{I}_2 \cdot \vec{F}_2 - \boldsymbol{P} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}, \tag{45}$$

$$\varrho \frac{\partial u_i}{\partial t} = -\varrho \vec{c}_0 \frac{\partial u_i}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial \vec{I}_{qi}}{\partial \vec{r}}, \tag{46}$$

* Die Gasströmung erfolgt also in nullter Näherung isentrop [7].

** (44) schließt sich der in der Thermodynamik irreversibler Prozesse gebräuchlichen Schreibweise an. Da $\boldsymbol{P}^{(0)} = p\boldsymbol{U}$ wäre es vom systematischen Standpunkt aus richtiger, die Entropieproduktion durch innere Reibung durch $\frac{1}{T} \boldsymbol{P}^{(1)} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$ auszudrücken.

$\vec{I}_{qa}, \vec{I}_{qi}$ sind dabei durch die Gleichungen definiert

$$I_{qa} = \int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) \frac{m_1}{2} (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)^2 f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) \frac{m_2}{2} (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)^2 f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2$$

$$I_{qi} = \int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) E_i(\Omega_1) f_1 \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) E_i(\Omega_2) f_2 \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 .$$

Für den Logarithmus der Gleichgewichtsverteilungen erhält man aus (17)

$$\ln f_j^{(0)} = - \frac{1}{k T_a} \frac{m_j}{2} (\vec{c}_j - \vec{c}_0)^2 - \frac{1}{k T_i} E_i(\Omega) - \ln Z_{ja} \cdot Z_{ji}$$

für seine Ableitungen nach $\vec{r}$ und $\vec{c}_j$ gelten die in der ersten Arbeit unter **16.** abgeleiteten Formeln, die jeweils mit j zu indizieren sind. Für die Ableitung nach der Zeit erhält man dahingegen

$$\frac{D_0 \ln f_j^{(0)}}{Dt} = \frac{1}{k T_a^2} \frac{m_j}{2} (\vec{c}_j - \vec{c}_0)^2 \frac{D_0 T_a}{Dt} + \frac{1}{k T_i^2} E_i(\Omega_j) \frac{D_0 T_i}{Dt} +$$

$$+ \frac{m_j}{k T_a} (\vec{c}_j - \vec{c}_0) \frac{D_0 \vec{c}_0}{Dt} - \frac{\partial \ln Z_{ja}}{\partial T_a} \frac{D_0 T_a}{Dt} - \frac{\partial \ln Z_{ji}}{\partial T_i} \frac{D_0 T_i}{Dt} +$$

$$+ m_j \frac{\partial \frac{\ln Z_{ja}}{m_j}}{\partial \frac{1}{\varrho}} \frac{1}{\varrho^2} \frac{D_0 \varrho}{Dt} - m_j \frac{\partial \frac{\ln Z_{ja}}{m_j}}{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}} \frac{D_0 \frac{\varrho_1}{\varrho}}{Dt} .$$

Wegen der Beziehungen

$$\frac{\partial \ln Z_{ja}}{\partial T_a} = \frac{\bar{\varepsilon}_{ja}}{k T_a^2} ; \quad \frac{\partial \ln Z_{ji}}{\partial T_i} = \frac{\bar{\varepsilon}_{ji}}{k T_i^2} ; \quad \frac{\partial \frac{\ln Z_{ja}}{m_j}}{\partial \frac{1}{\varrho}} = \frac{p}{k T_a}$$

ergibt die Durchführung der durch (31) und (35) vorgeschriebenen Integrationsprozesse

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(0)} \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(0)} \ln f_2^{(0)} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 = 0$$

$$\vec{I}_{qa}^{(0)} = 0$$

$$\vec{I}_{qi}^{(0)} = 0$$

$$\vec{I}_1^{(0)} = 0$$

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(1)} \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(1)} \ln f_2^{(0)} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2$$

$$= - \frac{\vec{I}_{qa}^{(1)}}{k T_a} - \frac{\vec{I}_{qi}^{(1)}}{k T_i} + \frac{\vec{I}_1^{(1)}}{k} \left(\frac{\mu_{1a}}{T_a} + \frac{\mu_{1i}}{T_i} - \frac{\mu_{2a}}{T_a} - \frac{\mu_{2i}}{T_i} \right)$$

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0) f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0) f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 = \frac{1}{k T_a} p \, \boldsymbol{U} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$$

$$\int (\vec{c}_1 - \vec{c}_0)\, f_1^{(1)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int (\vec{c}_2 - \vec{c}_0)\, f_2^{(1)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2$$
$$= -\frac{\vec{I}_{qa}^{(1)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_a} - \frac{\vec{I}_{qi}^{(1)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_i} + \frac{\vec{I}_1^{(1)}}{k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{\mu_{1a}}{T_a} + \frac{\mu_{1i}}{T_i} - \frac{\mu_{2a}}{T_a} - \frac{\mu_{2i}}{T_i} \right) +$$
$$+ \frac{1}{k T_a} \boldsymbol{P}^{(1)} : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}}$$

$$\vec{F}_1 \int f_1^{(0)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int f_2^{(0)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0$$
$$\vec{F}_1 \int f_1^{(1)} \frac{\partial \ln f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \vec{F}_2 \int f_2^{(1)} \frac{\partial \ln f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = -\frac{\vec{I}_1^{(1)}}{k T_a} (\vec{F}_1 - \vec{F}_2)$$
$$\int f_1^{(0)} \frac{D_0 \ln f_1^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{D_0 \ln f_2^{(0)}}{Dt}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = -\frac{p}{k T_a} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{c}_0$$
$$\int f_1^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f_1^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 + \int f_2^{(0)} \frac{\partial_1 \ln f_2^{(0)}}{\partial t}\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 = 0.$$

Zur Ableitung der beiden letzten Gleichungen ist wieder das Bestehen der Gibbs-Duhemschen Relation

$$\frac{\varrho_1}{\varrho} \frac{\partial \mu_{1a}}{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}} + \frac{\varrho_2}{\varrho} \frac{\partial \mu_{2a}}{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}} = 0,$$

zu beachten.

Einsetzen der Ausdrücke in (31), (35) liefert dann

$$\frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} = 0 \tag{47}$$

$$\left.\begin{aligned} &\varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s_1^{(0)} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{\vec{I}_{qa}^{(1)} - \vec{I}_1^{(1)} (\mu_{1a} - \mu_{2a})}{T_a} + \frac{\vec{I}_{qi}^{(1)} - \vec{I}_1^{(1)} (\mu_{1i} - \mu_{2i})}{T_i} \right) \\ &- \vec{I}_{qa}^{(1)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_a} - \vec{I}_{qi}^{(1)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_a} [\boldsymbol{P}^{(0+1)} - p \boldsymbol{U}] : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}} + \\ &+ \vec{I}_1^{(1)} \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{\mu_{1a}}{T_a} - \frac{\mu_{1i}}{T_i} \right) - \frac{\vec{F}_1}{T_a} \right\} - \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{\mu_{2a}}{T_a} - \frac{\mu_{2i}}{T_i} \right) - \frac{F_2}{T_a} \right\} \right] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Gl. (48) gibt eine Darstellung der Entropiebilanz durch Transportphänomene unter Benutzung des Begriffs der inneren Temperatur [*12*]. Man hätte diese Gleichung auch mit Hilfe der thermodynamischen Methode gewinnen können, wenn man ausgehend von der Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$\frac{Ds}{Dt} = \frac{1}{T_a} \frac{Du_a}{Dt} + \frac{1}{T_i} \frac{Du_i}{Dt} + \frac{p}{T_a} \frac{D \frac{1}{\varrho}}{Dt} - \left(\frac{\mu_{a1}}{T_a} + \frac{\mu_{i1}}{T_i} - \frac{\mu_{a2}}{T_a} - \frac{\mu_{i2}}{T_i} \right) \frac{D \frac{\varrho_1}{\varrho}}{Dt}$$

die substantiellen Ableitungen mit Hilfe der Gln. (45), (46), (7), (8) eliminiert hätte. Daraus folgt, daß auch im Falle der energetischen

Entkopplung zwischen translatorischen und inneren Freiheitsgraden die thermodynamische Beschreibung mit der kinetischen für den Verteilungstyp $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$ übereinstimmt.

V. Chemische Reaktionen im Zweikomponentensystem

14. Wir haben bisher Systeme mit gehemmtem chemischen Ausgleich betrachtet, also solche, bei denen eine Änderung der Zusammensetzung nur durch Diffusion bewirkt wird.

Wir wollen im folgenden untersuchen, wie sich die Gleichungen des Abschnitts IV modifizieren, wenn wir auch chemische Umwandlungen zulassen.

Bezeichnen $I(f_1 f)$, $I(f_1 f_2)$, $I(f_2 f_1)$, $I(f_2 f)$ die Zahl derjenigen Stöße, die nicht zur inneren Umwandlung führen, $I_{ch}(f_1 f_2)$, $I_{ch}(f_2 f_1)$ die Zahl derjenigen, die eine chemische Reaktion in Richtung von 1 nach 2 (bzw. umgekehrt) bewirken, so erhält man an Stelle der Gln. (6) die Beziehungen

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{c}_0 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{c}_1} = I(f_1 f) + I(f_1 f_2) + I_{ch}(f_1 f_2)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2}{\partial \vec{c}_2} = I(f_2 f_1) + I(f_2 f) + I_{ch}(f_2 f_1).$$

Damit ändern sich aber auch die Erhaltungssätze für die einzelnen Komponenten, da in diesen chemische Produktionsglieder auftreten. An Stelle von (8) erhält man nämlich

$$\frac{\partial \frac{\varrho_1}{\varrho}}{\partial t} = -\vec{c}_0 \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\varrho_1}{\varrho} - \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{I}_1 + \frac{1}{\varrho} \mathrm{I},$$

wobei die chemische Produktion pro Zeiteinheit durch

$$\mathrm{I} = m \int I_{ch}(f_1 f_2)\, d\vec{c}_1\, d\Omega_1 = -m \int I_{ch}(f_2 f_1)\, d\vec{c}_2\, d\Omega_2 \tag{49}$$

gegeben ist.

Je nach dem Verhältnis der Wirksamkeit der Stoßglieder bestehen folgende Möglichkeiten für die Aufteilung der Boltzmannschen Fundamentalgleichungen*

$$\left.\begin{aligned} 0 &= I(f_2^{(0)} f^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) \\ 0 &= I(f_2^{(0)} f_1^{(0)}) + I(f_2^{(0)} f^{(0)}), \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

---

* Die Gln. (50) zeigen, daß die chemische Reaktion hinsichtlich der Einstellung der Verteilung als gehemmt angesehen wird.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1} &= I(f_1^{(0)} f^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + \\
&\quad + I(f_1^{(1)} f_2^{(0)}) + I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) \\
\frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2} &= I(f_2^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f_1^{(0)}) + I(f_2^{(0)} f^{(1)}) + \\
&\quad + I(f_2^{(1)} f^{(0)}) + I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)}),
\end{aligned}\right\} \quad (51)$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial_1 f_1^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_0 f_1^{(1)}}{\partial t} + \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{c}_1} &= I(f_1^{(0)} f^{(2)}) + I(f_1^{(1)} f^{(1)}) + I(f_1^{(2)} f^{(0)}) + \\
&\quad + I(f_1^{(0)} f_2^{(2)}) + I(f_1^{(1)} f_2^{(1)}) + I(f_1^{(2)} f_2^{(0)}) + \\
&\quad + I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I_{ch}(f_1^{(1)} f_2^{(0)}) \\
\frac{\partial_1 f_2^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_0 f_2^{(1)}}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{c}_2} &= I(f_2^{(0)} f_1^{(2)}) + I(f_2^{(1)} f_1^{(1)}) + I(f_2^{(2)} f_1^{(0)}) + \\
&\quad + I(f_2^{(0)} f^{(2)}) + I(f_2^{(1)} f^{(1)}) + I(f_2^{(2)} f^{(0)}) + \\
&\quad + I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I_{ch}(f_1^{(1)} f_2^{(0)}),
\end{aligned}\right\} \quad (52)$$

bzw. statt (51), (52)*

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial_0 f_1^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial \vec{c}_1} &= I(f_1^{(0)} f^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f_2^{(0)}) \\
\frac{\partial_0 f_2^{(0)}}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial \vec{c}_2} &= I(f_2^{(0)} f_1^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f_1^{(0)}) + I(f_2^{(0)} f^{(1)}) + I(f_2^{(1)} f^{(0)}),
\end{aligned}\right\} \quad (53)$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial_1 f_1^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_0 f_1^{(1)}}{\partial t} + \vec{c}_1 \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_1 \frac{\partial f_1^{(1)}}{\partial \vec{c}_1} &= I(f_1^{(0)} f^{(2)}) + I(f_1^{(1)} f^{(1)}) + I(f_1^{(2)} f^{(0)}) + \\
&\quad + I(f_1^{(0)} f_2^{(2)}) + I(f_1^{(1)} f_2^{(1)}) + I(f_1^{(2)} f_2^{(0)}) + \\
&\quad + I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) \\
\frac{\partial_1 f_2^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial_0 f_2^{(1)}}{\partial t} + \vec{c}_2 \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{r}} + \vec{F}_2 \frac{\partial f_2^{(1)}}{\partial \vec{c}_2} &= I(f_2^{(0)} f_1^{(2)}) + I(f_2^{(1)} f_1^{(1)}) + I(f_2^{(2)} f_1^{(0)}) + \\
&\quad + I(f_2^{(0)} f^{(2)}) + I(f_2^{(1)} f^{(1)}) + I(f_2^{(2)} f^{(0)}) + \\
&\quad + I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)}).
\end{aligned}\right\} \quad (54)$$

Zur Ableitung der Entropiebilanzgleichungen aus (51), (52) gehen wir wie unter **9.** und **12.** vor. Man hat dabei zu beachten, daß die Logarithmen der aus (50) bestimmten Verteilungsfunktion nur hinsichtlich der Stöße $I(f_1 f)$, $I(f_1 f_2)$, $I(f_2 f_1)$, $I(f_2 f)$ Linearkombinationen der Stoßinvarianten sind. Damit erhält man folgende Näherungen für die Entropiebilanzgleichung:

$$\varrho \frac{D_0 s^{(0)}}{Dt} + k\left[\int I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)}) \ln f_2^{(0)} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2\right] = 0 \quad (55)$$

---

* Der Fall, daß das Glied $I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)})$ bzw. $I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)})$ erst in (20a) bzw. (20b) zu berücksichtigen ist, interessiert nicht, da diese Gleichung zur Berechnung der Entropiebilanz in der thermodynamischen Näherung nicht herangezogen wird.

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\vec{I}_q^{(1)} - \vec{I}_1^{(1)}(\mu_1 - \mu_2)}{T} - \\
&\qquad - \vec{I}_q^{(1)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} [\boldsymbol{P}^{(0+1)} - p\boldsymbol{U}] : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}} + \\
&\qquad + \vec{I}_1^{(1)} \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\mu_1}{T} - \frac{\vec{F}_1}{T} \right\} - \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\mu_2}{T} - \frac{\vec{F}_2}{T} \right\} \right] \\
&+ k \Big[\int \{ I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) + I(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I(f_1^{(1)} f_2^{(0)}) \} \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \\
&+ \int \{ I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)}) + I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(1)}) + I_{ch}(f_2^{(1)} f_1^{(0)}) \} \ln f_2^{(0)} \, dc_2 \, d\Omega_2 \Big] = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Berechnet man die den Gln. (53), (54) entsprechenden Bewegungsgleichungen für die spezifische Entropie, so erhält man für die Entropiebilanz in nullter Näherung Gl. (47), während sich für die erste Näherung folgender Ausdruck ergibt

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho \frac{D_{0+1}}{Dt} s^{(0)} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\vec{I}_q^{(1)} - \vec{I}_1^{(1)}(\mu_1 - \mu_2)}{T} - \\
&\qquad - \vec{I}_q^{(1)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{1}{T} + \frac{1}{T} [\boldsymbol{P}^{(0+1)} - p\boldsymbol{U}] : \frac{\partial \vec{c}_0}{\partial \vec{r}} + \\
&\qquad + \vec{I}_1^{(1)} \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\mu_1}{T} - \frac{\vec{F}_1}{T} \right\} - \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\mu_2}{T} - \frac{\vec{F}_2}{T} \right\} \right] + \\
&\qquad + k \Big[I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)}) \ln f_2^{(0)} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \Big] = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (57)$$

Da für die zur Umwandlung führenden Stöße Energie und Impuls Stoßinvariante bleiben*, gilt schließlich

$$\left.\begin{aligned}
&k \Big[\int I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(0)}) \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \int I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(0)}) \ln f_2^{(0)} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \Big] = - \mathrm{I}^{(0)} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \\
&k \Big[\int \big(I_{ch}(f_1^{(0)} f_2^{(1)}) + I_{ch}(f_1^{(1)} f_2^{(0)}) \big) \ln f_1^{(0)} \, d\vec{c}_1 \, d\Omega_1 + \\
&\qquad + \int \big(I_{ch}(f_2^{(0)} f_1^{(1)}) + I_{ch}(f_2^{(1)} f_1^{(0)}) \big) \ln f_2^{(0)} \, d\vec{c}_2 \, d\Omega_2 \Big] = - \mathrm{I}^{(1)} \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}.
\end{aligned}\right\} \quad (58)$$

Gln. (55), (56), (57) sind auch mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse abgeleitet [*13*], [*14*], [*15*] und auf verschiedene konkrete Probleme insbesondere auf Schallabsorption [*16*], [*17*] angewandt worden.

Die thermodynamische und kinetische Beschreibungsweise irreversibler Vorgänge stimmt also auch in Medien mit chemischen Umsetzungen für die durch $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$ dargestellten Verteilungen überein.

---

* Die Gln. (a), (b) von S. 395 (Fußnote) gelten also auch für die zur Umwandlung führenden Stöße. Die Beziehung (c) gilt dagegen nicht mehr, an ihre Stelle tritt Gl. (49).

Gl. (55) bringt insbesondere die Tatsache zum Ausdruck, daß chemische Reaktionen auch in Feldern lokaler Gleichgewichtsverteilung abzulaufen vermögen, in denen bekanntlich der Ablauf der Transporterscheinungen gehemmt ist.

VI. Schlußbemerkungen

15. Das Ergebnis kann folgendermaßen zusammengefaßt werden: In den beiden Teilen der Arbeit sind für Ein- und Mehrkomponentengase die den einzelnen Enskogschen Verteilungstypen entsprechenden Bewegungsgleichungen für die spezifische Entropie aufgestellt worden.

Dabei ergab sich, daß die mit den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse gewonnenen Entropiebilanzgleichungen für den Fall der Verteilungstypen $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$ aus der Grundgleichung der kinetischen Theorie, der Boltzmannschen Fundamentalgleichung, ableitbar sind. Dadurch ist der Gültigkeitsbereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse bei ihrer Anwendung auf gasförmige Medien genau charakterisiert, das im Titel der Arbeit genannte Problem also erschöpfend behandelt.

16. Die Tatsache, daß die thermodynamische Beschreibungsweise mit der kinetischen für den Fall der Verteilungen $f_j^{(0)} + f_j^{(1)}$ übereinstimmt, hat folgende praktische Konsequenz: Die Thermodynamik irreversibler Prozesse ist in all den Fällen unbedenklich anwendbar, für die die Enskogsche Funktionsreihe rasch konvergiert, d.h. aber praktisch auf alle Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen.

Ihre Anwendung auf hochverdünnte Medien, für die die Funktionsreihe schlecht konvergiert, ist dagegen nur in engen Grenzen statthaft. Hier wird die spezifische Entropie im allgemeinen nicht mehr durch den Mittelwert von $\ln f_j^{(0)}$ dargestellt; dementsprechend wird die Bewegung der spezifischen Entropie durch die zweite, eventuell sogar durch noch höhere Näherungen der Entropiebilanzgleichung beschrieben.

17. Die Änderung der Verteilung f eines Mediums wird (wie Arbeiten von Born und Green sowie Kirkwood [*18*] bis [*22*] zeigen) auch in realen Gasen und kondensierten Phasen durch Gleichungen Boltzmannschen Typs beschrieben, die sich von der gaskinetischen Boltzmann-Gleichung lediglich durch die Stoßglieder unterscheiden.

Da bei unserem Verfahren die Beziehung (28) benutzt und dadurch die Behandlung der Stoßglieder umgangen wird, erscheint eine Charakterisierung der Thermodynamik irreversibler Prozesse bei ihrer Anwendung auf Vorgänge in kondensierten Phasen mit unserer Methode aussichtsreich.

Herrn Professor Dr. J. Meixner danke ich herzlich für die Diskussionen, die den Anstoß zu den durchgeführten Untersuchungen gaben. Ferner habe ich ihm für zahlreiche kritische Bemerkungen zu danken, die ihren Niederschlag in der Art der Darstellung gefunden haben.

Literatur

[*1*] REIK, H. G.: Z. Physik **148**, 156 (1957). — [*2*] ENSKOG, D.: Phys. Z. **12**, 533 (1911). — [*3*] ENSKOG, D.: Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Diss. Upsala 1917, S. 10. — [*4*] CHAPMAN, S., and T. G. COWLING: The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, S. 134ff. Cambridge 1952. — [*5*] ENSKOG, D.: Dissertation S. 58ff. — [*6*] CHAPMAN, S., u. T. G. COWLING: l. c. S. 136ff. — [*7*] ENSKOG, D.: Dissertation S. 63. — [*8*] MEIXNER, J.: Ann. Physik (5) **39**, 333 (1941). — [*9*] MEIXNER, J.: Z. phys. Chem., Abt. B **53**, 235 (1943). — [*10*] GROOT, S. R. DE: L'effet Soret; diffusion thermique dans les phases condensées. Amsterdam 1945. — Thermodynamics of irreversible Processes. Amsterdam 1952. — [*11*] PRIGOGINE, I.: Etude Thermodynamique des Pheénomènes irréversibles. Liège 1947. — [*12*] MEIXNER, J.: Z. Physik **124**, 129 (1947). — [*13*] MEIXNER, J.: Ann. Physik (5) **43**, 244 (1943). — [*14*] PRIGOGINE, I.: Etude thermodynamique. — [*15*] GROOT, S. R. DE: Thermodynamics of irreversible Processes. — [*16*] MEIXNER, J.: Ann. Physik (5) **43**, 470 (1943). — [*17*] MEIXNER, J.: Acustica **2**, 110 (1952). — [*18*] BORN, M., and H. S. GREEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **188**, 10 (1946). — [*19*] BORN, M., and H. S. GREEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **189**, 103 (1947). — [*20*] BORN, M., and H. S. GREEN: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **190**, 455 (1947). — [*21*] KIRKWOOD, J. G.: J. Chem. Phys. **14**, 180 (1946). — [*22*] KIRKWOOD, J. G.: J. Chem. Phys. **15**, 72 (1946).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 355—373 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen

Von

J. K. Vogel

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. Februar 1957)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit[1] werden die Beobachtungen an Elektronenlawinen in Sauerstoff, Stickstoff und Luft bei hohen pd-Werten (200 bis 1000 cm Torr) sowie die in diesen Gasen auftretenden Sekundärprozesse mitgeteilt. Insbesondere wurde neben der Ionendriftgeschwindigkeit die Bildung negativer Ionen in Sauerstoff beobachtet. Ein bemerkenswertes Ergebnis ist die zeitlich verzögerte Entwicklung von Elektronenlawinen in Stickstoff und Luft, die sich in einer vergrößerten Anstiegszeit der Elektronenkomponente (etwa 1 μsec statt etwa $1 \cdot 10^{-8}$ sec) äußert. Es werden Erklärungsmöglichkeiten diskutiert (Präionisation oder Bildung instabiler negativer Ionen). Die verzögerte Entwicklung der Elektronenlawinen macht die Diskrepanz zwischen den gemessenen und berechneten Aufbauzeiten in Luft verständlich.

I. Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der elektronischen Nachweismethode einzelne Elektronenlawinen in reinen Gasen (Sauerstoff, Stickstoff und Luft) zu beobachten und Aussagen über die Nachlieferungsmechanismen in diesen Gasen zu gewinnen. In einer früheren Arbeit[1] wurde bereits gezeigt, daß dafür die Verwendung hoher pd-Werte (200 bis 1000 Torr · cm) geeignet ist.

II. Meßverfahren

Bei der elektronischen Nachweismethode wird durch die Bewegung der Ladungsträger (Lawinenbildung und Abwanderung der Ionen) an dem Widerstand R_a (s. Fig. 1) ein Spannungsimpuls erzeugt, der über einen Breitbandverstärker [(6), (7), in Fig. 1] auf dem Schirm eines Oszillographen sichtbar gemacht wird. Eine Durchrechnung der an R_a auftretenden Impulsformen wurde von K. J. Schmidt[2] gegeben.

Bei Verwendung hoher pd-Werte benötigt man Spannungen bis 50 kV, die von einem gut stabilisierten Hochspannungsgerät geliefert

[1] Vogel, J. K., u. H. Raether: Z. Physik **147**, 141 (1957). Im folgenden als (I) zitiert.

[2] Schmidt, K. J.: Z. Physik **139**, 251 (1954).

und über einen Spannungsteiler (R_m, r_m in Fig. 1) mit Hilfe eines Kompensators gemessen wurden. Zum Schutze der ersten Stufe des Vorverstärkers vor Überspannungen bei Durchschlägen lag parallel zu R_a eine Schutzfunkenstrecke (Spitze—Platte), die bei etwa 900 V zündete. Die gesamte elektronische Meßeinrichtung einschließlich Oszillograph [(6), (7), (8) in Fig. 1] besaß bei einer Empfindlichkeit von etwa 30 μV_{ss}/cm eine Anstiegszeit von $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec, was einer Bandbreite von etwa 16 MHz entspricht. Diese Anstiegszeit in Verbindung mit dem Elektrodenabstand $d = 2$ cm ließ eine gute zeitliche Auflösung von Elektronenlawinen zu, die in einem Abstand von 10^{-7} sec (Lawinenlaufzeit) aufeinander folgen.

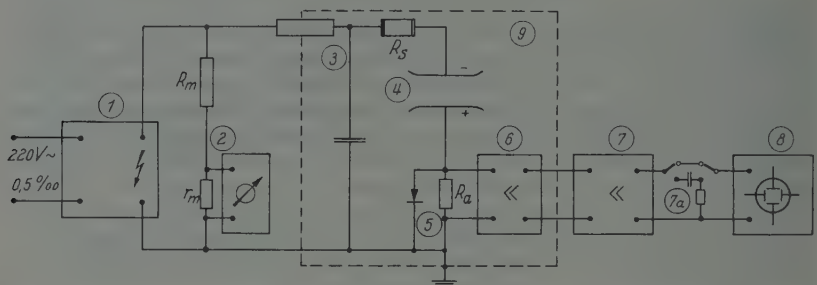


Fig. 1. Blockschema der Apparatur. (*1*) Hochspannungsgerät 0 bis 60 kV; (*2*) Spannungsteiler $R_m = 100\,M\Omega$, $r_m = 2\,k\Omega$ und technischer Kompensator zur Messung der Spannung; (*3*) Siebkette 20 MΩ 15000 pF; (*4*) Entladungsstrecke, (Plattenabstand $d = 2$ cm, Plattendurchmesser 12 cm), R_s = Schutzwiderstand ($H_2O + NaOH$, ~110 Ω); (*5*) R_a = Außenwiderstand der Entladungsstrecke, Schutzfunkenstrecke; (*6*) 1. Vorverstärker; (*7*) 2. Vorverstärker; (*7a*) Differentiierglied; (*8*) Oszillograph (Ribet Desjardins 203 B); (*9*) Abschirmung

Die für die Größe des Elektronenspannungshubs

$$U_- = \frac{\varepsilon \cdot e^{\alpha d}}{C \cdot \alpha d}$$

maßgebende Kapazität C betrug 38 pF und setzte sich zusammen aus 10 pF für die Entladungsstrecke, 5 pF Kapazität der Anode und der Zuleitung (Durchführung gegen Erde) und 23 pF Verstärkereingangskapazität. Als Rauschspannung wurde bei $R_a = 20\,k\Omega$ etwa 20 μV_{eff} gemessen.

Die Plattenelektroden hatten einen Durchmesser von 12 cm bei einem Abstand von $d = 2$ cm und waren mit einem 120° Rogowski-Profil versehen. Als Material für die obere Elektrode, die Kathode, wurde V 3 m — ein Chromnickelstahl ähnlich V 2 a — gewählt, um die Feldemission von Elektronen herabzusetzen. Trotz dieser Maßnahme war die Zahl der Primärelektronen pro sec immer noch groß genug (10^2 bis 10^4 sec^{-1}), um auf eine UV-Beleuchtung der Kathode verzichten zu können. Als Anodenmaterial wurde Messing gewählt. Die Entladungsstrecke befand sich in einer Glasglocke, die über ein Leitungssystem über

zwei Kühlfallen mit einer zweistufigen Rotationspumpe evakuiert werden konnte. Die Druckablesung erfolgte bei kleinen Drucken (bis 20 Torr) mit einem Dosenvakuummeter (Firma Heraeus) und bei größeren Drucken mit einem Quecksilbermanometer. Der Einlaß der Gase erfolgte über Kühlfallen (CO_2-Schnee und Spiritus). Als Luft wurde Zimmerluft verwandt, die vorher noch ein Silikagel-Trockenrohr passierte. Sauerstoff und Stickstoff wurden Stahlflaschen entnommen mit einer Reinheit von 99,8% (O_2) und 99,97% (N_2).

III. Beobachtungsergebnisse

1. Sauerstoff

a) Einfluß der negativen Ionen. Für Elektronenlawinen in Sauerstoff im sog. abgeglichenen Zustand ($R_a C \alpha v_+ = 1$, s. Anhang 1) ist cha-

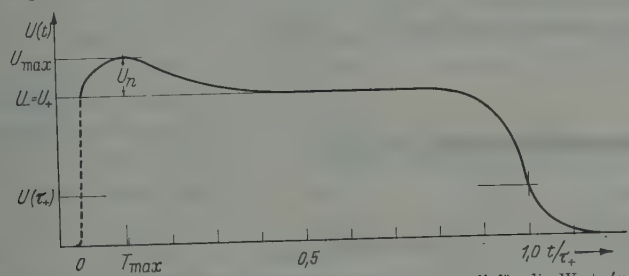


Fig. 2. Berechneter Spannungsverlauf einer Elektronenlawine in Sauerstoff für die Werte $(\alpha - \eta)\ d = 10$, $f = 0{,}5$, $\varrho = 1$. (Diese Zahlen entsprechen etwa den bei $E/p_0 = 41$ beobachteten Werten.) Das Maximum der Höhe $U_{max} = U_+ + U_n$ zur Zeit T_{max} rührt von der Bildung negativer Ionen her

rakteristisch das Auftreten eines Spannungsmaximums [s. Fig. 3 in (I)]: Nach einem auf den Spannungsoszillogrammen nicht sichtbaren steilen Anstieg der Spannung an R_a auf den Wert U_- läuft sie über ein Maximum in das Plateau mit der Höhe U_+, hervorgerufen durch den Strom der positiven Ionen, ein. Diese für Elektronenlawinen in Sauerstoff bei niedrigen E/p-Werten charakteristische Impulsform läßt sich mit der Bildung negativer Ionen durch Anlagerung von Elektronen erklären.

Definiert man, analog dem Ionisierungskoeffizienten α, einen Anlagerungskoeffizienten η für Elektronen (Zahl der Anlagerungen pro cm) und berechnet für den speziellen Wert $f = \eta/\alpha = 0{,}5$ die Impulsform (siehe Anhang 1), so erhält man einen Spannungsverlauf, wie er in Fig. 2 wiedergegeben und in Übereinstimmung mit der Beobachtung ist: Den Oszillogrammen läßt sich das Verhältnis $\Delta = U_{max}/U_-$ (s. Fig. 2) entnehmen und daraus f bestimmen. Die Auswertung lieferte für $E/p_0 =$ 41,0 V/cm Torr ($p_0 = 412$ Torr, $d = 2$ cm, $U = 33\,640$ V)† für das Verhältnis η/α einen Mittelwert $f = 0{,}54$. Den Messungen von Harrison und

† Alle Druckangaben beziehen sich auf 0° C.

GEBALLE[3] entnimmt man für den gleichen E/p_0-Wert, hiermit in Übereinstimmung einen Wert $\eta/\alpha = 0{,}5$.

Bei höheren E/p-Werten (Fig. 3) ändert sich die Impulsform insofern, als das Maximum, das bei $E/p_0 = 42$ bei $T_{\max} = 4$ µsec liegt, bei $E/p_0 = 45$ nach $T_{\max} = 0{,}3$ µsec vorrückt. Ferner fällt auf, daß das Verhältnis $U_{\max}/U_-$ größer geworden ist, obwohl η/α mit zunehmendem E/p abnimmt.

Dieses Verhalten kann in folgender Weise verstanden werden: Der Anteil am Spannungsverlauf, den die negativen Ionen liefern, lautet (s. Anhang)

$$u_n(t) = \frac{U_-}{\begin{pmatrix} v_+ & 1 & -1 \\ v_n & 1-f & \end{pmatrix}} \frac{f}{1-f} \left(e^{-(\alpha-\eta) v_n t} - e^{-\frac{(\alpha-\eta) v_+ t}{1-f}} \right).$$

Dieser Ausdruck ist von dem Verhältnis v_+/v_n abhängig, das bei kleinen E/p-Werten gleich 1 gesetzt werden konnte. Vermutlich wird mit zunehmendem E/p infolge wiederholter Anlagerung und Wiederbefreiung (Zerfall der negativen Ionen in Molekül plus Elektron) die resultierende Driftgeschwindigkeit v_n der negativen Ionen zunehmen, so daß v_n größer als v_+ wird. Aus der Formel folgt, daß infolgedessen die Höhe des Maximums größer wird, obwohl f bei diesen höheren E/p-Wert kleiner geworden ist, in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Zugleich rückt mit zunehmendem v_n die Zeit des Maximums

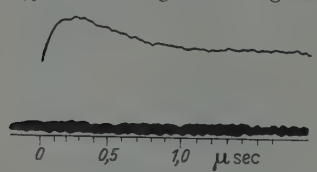


Fig. 3. Spannungsoszillogramm einer Elektronenlawine in Sauerstoff bei schneller Zeitablenkung. $E/p_0 = 45{,}0$ V/cm Torr, $p_0 d = 241$ cm Torr, $U = 10800$ V, $d = 2$ cm. $n(d) = 4{,}3 \cdot 10^7$ Ladungsträger

$$T_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{v_+}{v_n} \cdot \frac{1}{1-f}\right)}{(\alpha-\eta)\left(\frac{v_+}{1-f} - v_n\right)}$$

nach kleineren Werten in qualitativer Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Beobachtet man Elektronenlawinen in Sauerstoff bei E/p-Werten größer als 60, so sind die Maxima verschwunden, da mit zunehmenden E/p η sehr schnell abnimmt.

b) Driftgeschwindigkeit der positiven Ionen. Die Driftgeschwindigkeit v_+ der positiven Ionen wurde auf folgende Weise ermittelt: Setzt man in Gl. (5) des Anhangs $t = \tau_+$ und $\varrho = R_a C \alpha v_+ = 1$, so erhält man zwischen $u(\tau_+)$ und U_+ den Zusammenhang

$$u(\tau_+) = \frac{U_+}{1 + \frac{1}{1-f}}.$$

[3] HARRISON, M. A., u. R. GEBALLE: Phys. Rev. **85**, 372 (1952); **91**, 1 (1953).

Tabelle 1

		1	2	3
$p_0 d = 824$	$E/p_0 = 41{,}0$	$v_+ = 0{,}58 \cdot 10^5$	$v_+ = 0{,}57 \cdot 10^5$	$v_+ = 0{,}61 \cdot 10^5$ (cm/sec)
452	42,2	$0{,}59 \cdot 10^5$	$0{,}58 \cdot 10^5$	$0{,}62 \cdot 10^5$
241	45,0	$0{,}63 \cdot 10^5$	$0{,}62 \cdot 10^5$	$0{,}64 \cdot 10^5$

Um diesen Punkt $u(\tau_+)$ aufsuchen zu können, bedarf es der Kenntnis von f. Es wurden die gemessenen Werte $f = \eta/\alpha$ benutzt und die Driftgeschwindigkeiten in Spalte 1 der Tabelle 1 ermittelt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von VARNEY[4] (Spalte 2). Spalte 3 enthält die unkorrigierten Werte v_+ für $f = 0$, d.h. $\eta = 0$.

c) Sekundärprozesse in Sauerstoff. Wie in (I) bereits mitgeteilt, wurde in Sauerstoff nur Photoeffekt als Nachlieferungsprozeß † beobachtet. Um eine genauere Aussage über die Art der Nachlieferung, d.h. über den Abstand der Lawinengenerationen zu erhalten, wurde das erwähnte Differentiierglied [(7a) in Fig. 1] mit einer Zeitkonstanten von $1 \cdot 10^{-8}$ sec verwendet und eine Reihe von Oszillogrammen (Fig. 4a—f) erhalten, die Primärlawinen mit durch Photoeffekt ausgelösten Nachfolgelawinen, sog. γ_{ph}-Ketten, zeigen.

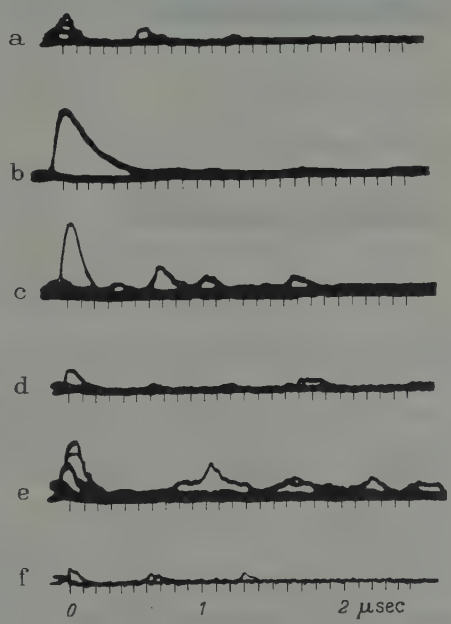


Fig. 4a—f. Oszillogramme von Lawinenketten in Sauerstoff. Die den Primärlawinen folgenden Impulse stammen von Sekundärlawinen, die durch Photoeffekt ausgelöst worden sind. $E/p_0 = 43{,}0$ V/cm Torr, $p_0 d = 454$ cm Torr

Eine Häufigkeitsstatistik aller vorkommenden Impulsabstände aus einer größeren Zahl von Oszillogrammen hat die in Fig. 5 gezeichnete Form. Es ergibt sich eine Verteilung der Impulsabstände mit einem Maximum in dem Intervall um $6{,}4 \cdot 10^{-7}$ sec, das von der kathodischen Nachlieferung durch Photonen herrührt (Zeitabstand = Elektronenlaufzeit durch die Entladungsstrecke), und Anlaß gibt zu dem periodischen Anteil in den Oszillogrammen (z.B. Fig. 4a).

† Nachlieferung durch positive Ionen in Sauerstoff konnte nur unmittelbar nach einer Glimmentladung in Wasserstoff beobachtet werden.

[4] VARNEY, R.N.: Phys. Rev. **89**, 708 (1953).

Es fällt weiterhin an der gezeigten Verteilung auf, daß neben diesen Impulsabständen auch noch kürzere beobachtet werden, die vermutlich daher rühren, daß durch Photoionisation im Gas Sekundärlawinen ausgelöst werden, die dann eine kürzere Laufzeit als τ_- haben. Deren Nachfolgelawinen haben dann zur Primärlawine einen Impulsabstand, der größer ist als τ_-.

Bei der Diskussion der Fig. 5 ist zu bedenken, daß die gemessene Verteilung nicht die wahre relative Häufigkeit der Impulsabstände wiedergibt, sondern die der beobachteten. Beobachtbar sind aber nur genügend große Impulse von Sekundärlawinen, deren Startelektronen also in der Nähe der Kathode gebildet worden

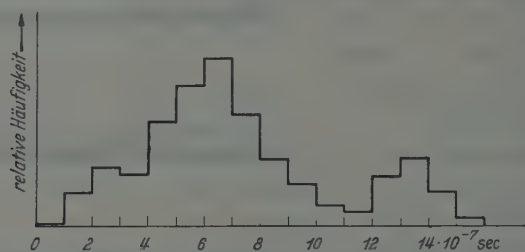


Fig. 5. Die relative Häufigkeit der beobachteten Impulsabstände (s. Fig. 4)

sind. — Da viele kleine in Anodennähe gestartete Sekundärlawinen sich aufsummieren, erfolgt der Impulsabfall in einer wesentlich längeren Zeit, als die verwendete Differentiierzeitkonstante erwarten läßt (s. Fig. 4b). Die Tatsache, daß diese in Anodennähe gebildeten Sekundärlawinen infolge ihrer kleinen Gasverstärkung nicht als Einzelimpulse sichtbar sind, bewirkt, daß in der gemessenen Verteilung die Häufigkeit bei kleinen Impulsabständen der Sekundärlawinen zur Primärlawine fast Null ist.

2. *Stickstoff*

a) Die Elektronenkomponente. Der Spannungsanstieg einer normalen Elektronenlawine (Elektronenkomponente) erfolgt nach dem Gesetz

$$u_-(t) = \frac{\varepsilon \cdot e^{\alpha v_- t}}{C \cdot \alpha d},$$

also exponentiell mit der Zeitkonstanten $1/\alpha v_-$. Eine Abschätzung der zu erwartenden Anstiegszeit $T_0 = 1/\alpha v_-$ liefert das folgende Zahlenbeispiel: Es sei $\alpha = 7\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $v_- = 1{,}3 \cdot 10^7$ cm/sec, also $\tau_- = d/v_- = 1{,}54 \cdot 10^{-7}$ sec ($d = 2$ cm). Dann ist

$$\frac{1}{\alpha v_-} = \frac{\tau_-}{\alpha d} = \frac{\tau_-}{14} \sim 1 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{sec}.$$

Diese Zeit ist kleiner als die Anstiegszeit des benutzten Verstärkers ($2{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec) mit der dieser einen idealen Spannungssprung wiedergeben würde.

Die Beobachtung der Elektronenkomponente von Elektronenlawinen in Stickstoff bei großer Ablenkgeschwindigkeit ergab jedoch, daß die Elektronenkomponente nicht mit der Zeitkonstanten des Verstärkers ansteigt. Die Elektronenkomponente zeigt vielmehr eine wesentlich flachere und nicht mehr exponentielle Form mit einer Anstiegszeit T_0', die größer ist als $1/\alpha v_-$. Unter T_0' soll dabei die Zeit verstanden werden, in der die Spannung von 0 auf 90% des Endwertes angestiegen ist (siehe Fig. 8).

Eine systematische Untersuchung dieser Beobachtung ergibt folgenden experimentellen Tatbestand:

1. Die Anstiegszeit ist unabhängig vom Druck. Bei einem konstanten Plattenabstand $d = 2$ cm lag T_0' zwischen 0,95 und 1,05 μsec in dem untersuchten Druckbereich von $p_0 = 47$ Torr bis $p_0 = 476$ Torr (Fig. 6a).

2. Die Anstiegzeit ist unabhängig von der Lawinenträgerzahl $n(d)$.

3. Die Anstiegzeit ist in erster Näherung unabhängig von einer Variation der Zeitkonstanten $R_a C$ des Eingangskreises.

4. Nach Zusatz von 1,3 Torr Methan wurde eine Verkürzung der Anstiegszeit T_0' auf etwa 0,5 bis 0,8 μsec festgestellt (Fig. 6b).

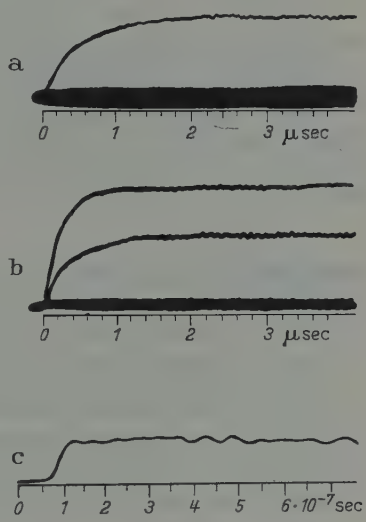


Fig. 6a—c. Anstiegszeit T_0' der Elektronenkomponente in Stickstoff und ihre Verringerung durch Methanzusatz. a Reiner Stickstoff, $p_0 d = 482$ cm Torr, $U = 22{,}46$ kV, $T_0' = 1$ μsec ($n(d) \sim 2{,}9 \cdot 10^8$). b Gleicher Gesamtdruck wie bei a, aber 1,3 Torr Methanzusatz, $U = 23{,}16$ kV, $T_0' = 0{,}5$ bis 0,8 μsec ($n(d) = 4{,}2 \cdot 10^8$ bzw. $3{,}6 \cdot 10^8$). c Gleicher Gesamtdruck wie bei a, aber 2,5 Torr Methanzusatz, $U = 24{,}17$ kV, $T_0' = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec ($n(d) = 2{,}2 \cdot 10^8$)

5. Nach Zusatz von 2,5 Torr Methan war die Anstiegszeit T_0' etwa gleich der Verstärkeranstiegszeit (2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ sec) (Fig. 6c).

Die Beobachtungen 4. und 5. wurden bei einem Gesamtdruck von $p_0 = 467$ Torr und $p_0 = 241$ Torr gemacht.

Das beobachtete verzögerte Anwachsen einer Elektronenlawine kann nur damit erklärt werden, daß sich nicht alle Elektronen im Lawinenkopf an der Stelle $x = v_- \cdot t$ befinden, sondern daß noch Elektronen zeitlich retardiert hinter den Elektronen des Lawinenkopfes herlaufen. Sie liefern gleichfalls durch Stoßionisation einen Beitrag zur Gasverstärkung und erzeugen wiederum retardierte Sekundärelektronen.

Die Ursache dieser Verzögerung kann in folgenden Prozessen gesucht werden†:

1. Es ist möglich, daß vom Lawinenkopf eine gasionisierende Strahlung ausgeht und hinter ihm Elektronen erzeugt, die dann gegenüber den Elektronen des Lawinenkopfes verzögert sind.

2. Neben normalen Ionisierungsstößen zwischen Elektronen und Molekülen (α-Ionisation) können auch anregende Stöße stattfinden, die die Moleküle auf ein Anregungsniveau bringen, das energetisch höher als die Ionisierungsspannung liegt. Diese angeregten Zustände führen dann durch Auger-Effekt zur Präionisation, wobei die mittlere Lebensdauer τ_a der angeregten Zustände zu einer verzögerten Befreiung des Elektrons führt (α^*-Ionisation).

3. Es besteht die Möglichkeit, daß Elektronen zeitweilig unter Bildung instabiler negativer Ionen angelagert und damit kurzzeitig eine wesentlich kleinere Driftgeschwindigkeit haben und dadurch den Elektronen des Lawinenkopfes gegenüber verzögert sind.

Diese drei Möglichkeiten sollen jetzt näher diskutiert werden:

Zu 1. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein an der Stelle $0 \leq x_0 \leq d$ emittiertes Quant in einer ebenen Schicht der Dicke dx im Abstand $x - x_0$ von der Strahlungsquelle (Lawinenkopf) absorbiert wird und dort zur Ionisation führen kann ist††

$$n(x - x_0)\, dx = -\frac{\delta\mu}{2} Ei(-\mu\,|x - x_0|)\, dx$$

(μ = Absorptionskoeffizient, δ = Ionisierungsausbeute). Diese Funktion geht mit wachsendem Argument schneller gegen 0 als die Funktion $e^{-\mu|x-x_0|}$. Man kann abschätzen, daß nur etwa 10% aller in x_0 emittierten Quanten eine Schicht im Abstand $|x - x_0| = 1/\mu$ erreichen. Um eine ausreichende Verzögerung zu erzielen, darf der Absorptionskoeffizient μ also nicht zu groß sein; dann müßte aber eine Druckabhängigkeit der Anstiegszeit T_0' zu beobachten sein. Die Photoionisation im Gas muß deshalb wegen der beobachteten Druckunabhängigkeit als Erklärungsmöglichkeit ausscheiden.

Zu 2. Eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Auger-Effektes ist folgende: Ein Molekül muß zwei energetisch gleiche Zustände besitzen: ein diskretes Niveau und ein im Kontinuum gelegenes. Unter

† Von vornherein müssen Stöße zweiter Art zwischen angeregten und normalen Molekülen, wie z. B. die Ionisation durch metastabil angeregte Moleküle in Zwei- oder Dreifach-Stößen, ausscheiden, da der Einfluß dieser Prozesse auf das Anwachsen der Lawine eine Druckabhängigkeit zeigen müßte, die aber nicht beobachtet wurde.

†† Die Ableitung dieser Gleichung erfolgt im Anhang 2.

Auger-Effekt versteht man dann den Übergang von dem diskreten Anregungszustand in den dem Kontinuum entsprechenden Zustand des Moleküls. Der Übergang in ein Dissoziationskontinuum (Prädissoziation) ist schon häufig beobachtet worden; über das Auftreten von Präionisation (= Autoionisation) an Molekülen weiß man dagegen noch recht wenig.

In Stickstoff ist die genannte Bedingung erfüllt. Es wurden Absorptions- und Emissionsbanden mit einer gemeinsamen Seriengrenze bei 18,6 V gefunden, die oberhalb des bei 15,6 V beginnenden Ionisationskontinuums liegen† (s. Anhang 3). Nimmt man nun an, daß die Lebensdauer τ_a des angeregten diskreten Zustandes, d.h. die Zeit zwischen Anregung und Zerfall (Ionisation) einige 10^{-8} sec beträgt, so kann man die beobachtete, verzögerte und nicht mehr mit $e^{\alpha v_- t}$ erfolgende Entwicklung der Elektronenlawine verstehen.

Die rechnerische Behandlung des Lawinenaufbaus sei im folgenden angedeutet, sie ergibt aber leider nicht eine geschlossene Lösung des Problems.

Es sei $\varrho(x, t)$ die Elektronendichte zur Zeit t an der Stelle x innerhalb der Entladungsstrecke, $\sigma(x, t)$ die Dichte der durch α^*-Stöße angeregten Moleküle, wo α^* die Zahl der anregenden, zur Präionisation führenden Stöße pro cm ist, analog dem Stoßionisierungskoeffizienten α. Die zeitliche Änderung $\dot{\sigma}(x, t)$ wird dann durch die folgende Gleichung beschrieben

$$\dot{\sigma}(x, t) = \alpha^* \cdot v_- \cdot \varrho(x, t) - \sigma(x, t) \frac{1}{\tau_a}.$$

Die Zunahme ist proportional der Elektronenstromdichte ϱv_- abzüglich der in der Zeiteinheit in ein Ion und ein Elektron zerfallenden angeregten Moleküle. Die zeitliche Änderung der Elektronendichte ist dann

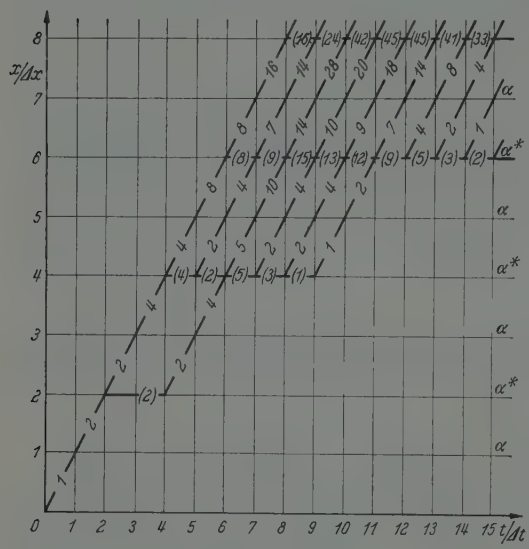
$$\dot{\varrho}(x, t) = \alpha \cdot v_- \cdot \varrho(x, t) + \sigma(x, t) \frac{1}{\tau_a} - v_- \cdot \frac{\partial}{\partial x} \varrho(x, t).$$

---

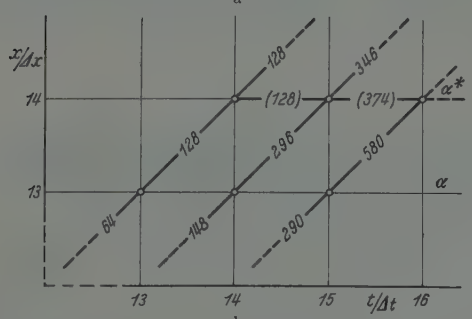
† Die Frage, ob die Lebensdauer eines solchen angeregten Zustandes bis zum Auger-Zerfall (Ionisation) einige 10^{-8} sec betragen kann, muß offen bleiben. Es sind in der Literatur keine Angaben über die Halbwertsbreite der gemessenen Linien zu finden, aus denen man auf die Lebensdauer hätte schließen können. Auch die Frage, welche Ursache die Wirkung des Methanzusatzes auf den Verzögerungseffekt hat (s. Fig. 6b, c), muß ungeklärt bleiben. Bemerkenswert ist, daß die Aufhebung der Verzögerung, d.h. die Aufsteilung der Elektronenkomponente, nicht vom %-Gehalt, sondern vom absoluten Partialdruck des Methans abhängt. Das deutet daraufhin, daß die Lebensdauer der angeregten N_2-Moleküle durch Stöße mit Methan-Molekülen verkürzt wird. Bei 2,5 Torr Methanzusatz beträgt die Stoßzeit, d.h. die Zeit, die im Mittel vergeht, bis ein angeregtes N_2-Molekül auf ein Methan-Molekül stößt, etwa $4 \cdot 10^{-8}$ sec und ist damit von gleicher Größenordnung wie die zur Erklärung des Effektes notwendige Lebensdauer τ_a.

Aus diesen beiden Differentialgleichungen kann man σ und $\dot{\sigma}$ eliminieren und bekommt dann die partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\ddot{\varrho} + \dot{\varrho}\left(\frac{1}{\tau_a} - \alpha v_-\right) - \varrho(\alpha + \alpha^*)\frac{v_-}{\tau_a} + \frac{\partial}{\partial x}\dot{\varrho}\cdot v_- + \frac{\partial}{\partial x}\varrho(x,t)\cdot\frac{v_-}{\tau_a} = 0$$



a



b

Fig. 7 a u. b. a „Fahrplan" zur Erklärung des verzögerten zeitlichen Aufbaus einer Elektronenlawine in Stickstoff. Man erkennt, daß z. B. kurz vor der 8. Schicht 16 Elektronen in der Lawinenfront laufen und das Maximum erst eine Zeit $2\Delta t$ später folgt. b Ausschnitt aus dem „Fahrplan" (a). 128 Elektronen erreichen zur Zeit $t/\Delta t = 14$ die Schicht $x/\Delta x = 14$, in der nur α^*-Prozesse stattfinden. Es fliegen also diese 128 Elektronen weiter und lassen die gleiche Zahl angeregter Moleküle zurück. Von diesen zerfallen bis zur Zeit $t = 15\Delta t$: $128\,(1 - e^{-1/2}) = 50$ Moleküle, so daß zusammen mit den 296 zu diesem Zeitpunkt eintreffenden Elektronen 346 diese Schicht verlassen

mit den Randbedingungen

$$\varrho(0,t) = \begin{cases} 0 & t > 0,\ t < 0 \\ 1 & t = 0 \end{cases}$$

$$\varrho(x,t) = 0 \quad (x > v_- t).$$

Wie ein Vergleich mit der Normalform zeigt, handelt es sich um eine hyperpolische Differentialgleichung. Dieser Umstand läßt in Verbindung mit der längs der Charakteristik $x - v_- \cdot t = 0$ unstetigen Randbedingung keine analytische Lösung erwarten.

Aus diesem Grunde wurde ein numerisches Verfahren in Form eines „Fahrplanes" angewandt. Als Ordinate (Fig. 7a, b) wurde der Laufweg der Lawine $0 \leq x \leq d$ und als Abszisse die Zeit $t > 0$ aufgetragen. Die Bewegung eines Elektrons mit der konstanten Driftgeschwindigkeit v_- wird also durch eine Gerade mit der Steigung v_- beschrieben.

Um das Rechenverfahren übersichtlicher und einfacher zu gestalten, wurde die Ionisierungsweglänge konstant gleich $1/\alpha$ gesetzt. Analog wurde auch $1/\alpha^*$ konstant, und zwar willkürlich $1/\alpha = 1/\alpha^*$, angenommen. In die Entladungsstrecke wurden 16 äquidistante Ebenen gelegt (Abstand $\Delta x = d/16$), so daß in der

1., 3., 5., ... Ebene nur α- und in der 2., 4., 6., ... Ebene nur α^*-Prozesse stattfinden. Die Gesamtzahl der an der Anode ankommenden Elektronen beträgt somit $2^{16} = e^{11,05} \sim 6,55 \cdot 10^4$. Entsprechend wurde die Zeitachse in Intervalle $\Delta t = \frac{\Delta x}{v_-} = \frac{1}{(\alpha + \alpha^*)\, v_-} = \frac{\tau_-}{16}$ unterteilt. Als mittlere Lebensdauer wurde willkürlich $\tau_a = 2\,\Delta t$ gewählt. Die Zahl der angeregten Moleküle soll exponentiell abnehmen:

$$\sigma(x, t + n\,\Delta t) = \sigma(x, t)\, e^{-\frac{n\,\Delta t}{\tau_a}} = \sigma(x, t)\, e^{-\frac{n}{2}}.$$

Auf die beschriebene Weise erhält man näherungsweise die Elektronendichte $\varrho(x, t)$, denn die in den Fig. 7a, b angegebenen Zahlen stellen ϱ bzw. σ dar.

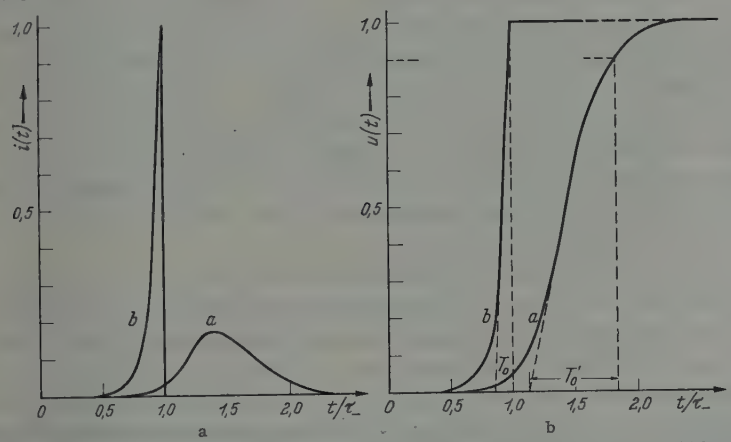


Fig. 8a u. b. Zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf der Elektronenkomponente bei unendlich großem Außenwiderstand R_a ohne Berücksichtigung der Ionen. a Verzögerter Lawinenaufbau. b Als Vergleich auf gleiche Elektronenzahl normierter Strom- bzw. Spannungsverlauf einer normalen Elektronenlawine

Da bekanntlich

$$i_-(t) = \frac{\varepsilon \cdot v_-}{d} \int_0^d \varrho(x, t)\, dx$$

ist, erhält man durch Summation über $x = m\,\Delta x$

$$i_-(n\,\Delta t) = \frac{\varepsilon_0\, v_-}{d} \sum_{m=0}^{16} \varrho(m\,\Delta x, n\,\Delta t) \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

und durch nochmalige Summation

$$u_-(n\,\Delta t) = \frac{1}{C} \sum_{m=0}^{n} i_-(m\,\Delta t) \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots .$$

Die Resultate $i_-(t)$ und $u_-(t)$ sind in Fig. 8 aufgetragen. Die mit (*b*) bezeichneten Kurven entsprechen einer normalen Elektronenlawine gleicher

Trägerzahl ($\alpha^* = 0$). An der Kurve (a) für $i_-(t)$ erkennt man, daß mit der festgelegten Lebensdauer $\tau_a = 2\Delta t = \frac{1}{8}\tau_-$ und $\alpha = \alpha^*$ erst zu einer Zeit $t = 1{,}4\,\tau_-$ die Zahl der Elektronen in der Entladungsstrecke und damit auch der Elektronenstrom ein Maximum hat, statt zur Zeit τ_- wie im Normalfall. Dem Spannungsverlauf $u_-(t)$ kann man entnehmen, daß $T_0' > T_0$ ist.

Man sieht also, daß die zugrunde gelegten Annahmen zu einer Impulsform führen, die der beobachteten weitgehend ähnelt. Die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Parameter (α, α^*, τ_a, $e^{(\alpha+\alpha^*)d}$) erlaubt es, die beobachtete Impulsform auch quantitativ genau wiederzugeben. So würde eine Erhöhung der Gasverstärkung (Zahl der Schichten), eine gleichzeitige Vergrößerung der Lebensdauer τ_a und (oder) eine Vergrößerung des Verhältnisses α^*/α das Maximum des Stromverlaufes weiter nach rechts verlagern. Dabei wird die Abnahme von $i_-(t)$ nach größeren Zeiten noch langsamer, d.h. der Stromverlauf entsprechend unsymmetrischer. Die zunehmende Unsymmetrie bewirkt dann, daß die Anstiegszeit T_0' wesentlich schneller zunimmt, als das Strommaximum nach rechts wandert. Bei guter Anpassung der Parameter an die beobachtete Impulsform ist das Maximum von $i_-(t)$ bei etwa 1,6 bis $2\,\tau_-$ zu erwarten.

Zu 3. Die letzte noch zu diskutierende Möglichkeit, die Verzögerung des zeitlichen Aufbaues der Elektronenlawine zu erklären, ist die Bildung von instabilen negativen Ionen mit kurzer Lebensdauer. Bei der Untersuchung der Energieverluste langsamer Elektronen in Stickstoff[5] wurden Verluste in Höhe von etwa 2 eV gefunden, die durch unelastische Stöße der Elektronen mit Energieabgabe bis zum zehnfachen eines Schwingungsquants pro Stoß entstehen. Diese Beobachtung wird mit der endothermen Bildung eines instabilen negativen Stickstoffions erklärt. Die Auswirkung dieser kurzzeitigen Bildung negativer Ionen auf den Lawinenaufbau läßt sich ebenfalls qualitativ mit Hilfe des besprochenen Fahrplanes durch entsprechende Änderungen verfolgen und ergibt den gleichen Impulsverlauf wie Fig. 8.

b) Driftgeschwindigkeit der positiven Ionen in Stickstoff. Die gemessenen Werte für die Driftgeschwindigkeit der positiven Ionen sind in Fig. 9 zusammengestellt. Die eigenen Experimente zeigen, daß bei hohen $p_0 d$-Werten die Driftgeschwindigkeit proportional E/p_0 ist mit der konstanten Beweglichkeit $b_0 = 1{,}9 \cdot 10^3$ cm² Torr/Vsec†. Das gilt zwischen $E/p_0 = 41{,}8$ ($p_0 d = 930$) und $E/p_0 = 67{,}5$ ($p_0 d = 94$). Die beobachteten Driftgeschwindigkeiten schließen sich gut an die Messungen von MITCHELL und RIDLER[6] an, während die von VARNEY[4] bei geringeren

† Die Beweglichkeit b_0 ist definiert durch $v_+ = b_0 \cdot E/p_0$.

[5] HAAS, R.: Phys. Verh. **6**, 156 (1956).

[6] MITCHELL, J.H., u. K.E.W. RIDLER: Proc. Roy. Soc. Lond. **146**, 911 (1934).

Drucken beobachtete Abhängigkeit nicht gefunden wurde. Vermutlich stellt sich die von VARNEY beobachtete Beteiligung von zwei Ionenarten† erst bei höheren E/p_0-Werten bzw. kleineren Drucken ein.

c) Sekundärprozesse in Stickstoff. Etwa 10 bis 20 V unterhalb der Durchbruchspannung erhält man in Stickstoff Spannungsoszillogramme, die sich deutlich von der in Sauerstoff zu beobachtenden Impulsform unterscheiden [s. (I)]. Sie lassen erkennen, daß in Stickstoff zwei Nachlieferungsmechanismen wirksam sind:

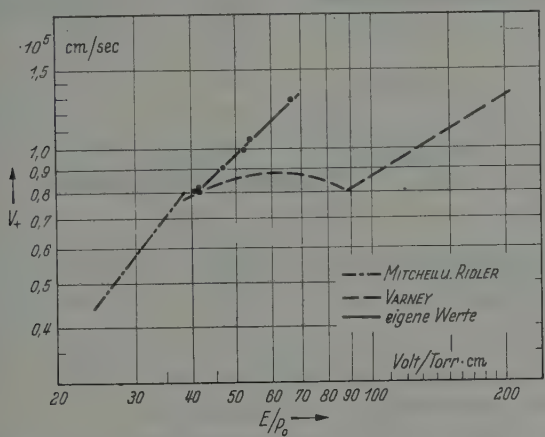


Fig. 9. Driftgeschwindigkeit v_+ der positiven Ionen in Stickstoff als Funktion von E/p_0

1. Das Wiederansteigen der Spannung nach der Zeit τ_+ kennzeichnet die Nachlieferung durch positive Ionen: Die zum größten Teil kurz vor der Anode gebildeten Ionen erreichen nach der Zeit $d/v_+ = \tau_+$ die Kathode und befreien mit der Wahrscheinlichkeit γ_+ pro Ion ein Sekundärelektron, aus dem sich dann eine Nachfolgelawine entwickelt (vgl. Fig. 10a, b, c).

2. Der Anstieg der Impulse läßt einen Nachlieferungsprozeß mit wesentlich kleinerem Generationsabstand erkennen, der auf einen Photoeffekt hindeutet: Die Oszillogramme zeigen eine starke Schwankung des

† Der Übergang der einen Ionenart in die andere wird von VARNEY durch die Reaktionsgleichungen $N_2^+ + N_2 \rightarrow N_4^+$; $N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2N_2$ beschrieben. Dabei verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigendem E/p von der ersten zur zweiten Reaktion. In dem Übergangsgebiet — bei VARNEY zwischen $E/p_0 = 40$ und 90 — finden nun beide Prozesse statt. Die Folge davon ist eine ständige Bildung von N_4^+-Ionen und deren Zerfall, was zu einer resultierenden Driftgeschwindigkeit und einem Übergang der Beweglichkeit des N_4^+ in die des N_2^+-Ions bei höheren E/p_0-Werten führt. Die größere Beweglichkeit des N_4-Ions ist allerdings nicht zu erklären. Da das Gleichgewicht zwischen den beiden Ionenarten vermutlich auch von $p_0 d$ abhängt, wird der Übergang der Beweglichkeit der einen Ionenart in die andere erst bei höheren E/p_0-Werten bzw. kleineren Drucken zu beobachten sein (s. K. J. SCHMIDT, in Vorbereitung).

Strom- bzw. Spannungsanstiegs in der Entladungsstrecke und damit eine von Impuls zu Impuls variierende Form. Das hat seine Ursache in der statistischen Streuung sowohl der Nachlieferung — es können in

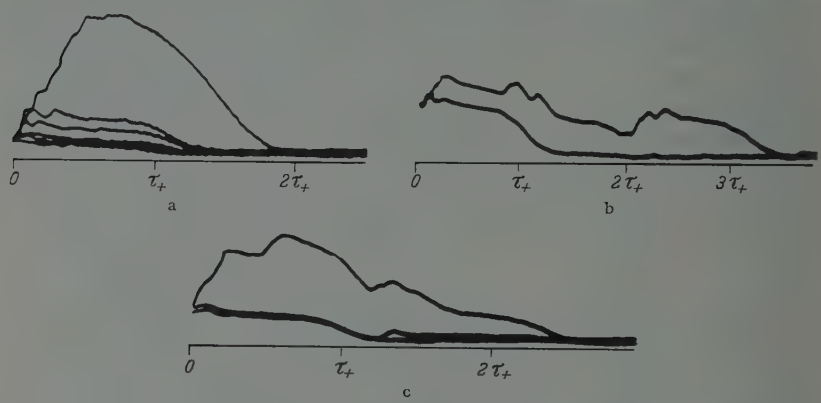


Fig. 10a—c. Spannungsoszillogramme von Elektronenlawinen in Stickstoff mit Nachlieferung durch Photonen (γ_{ph}) und positive Ionen (γ_+). a: $p_0 d = 482$ cm Torr, $E/p_0 = 46{,}7$ V/cm Torr, $n(d) \sim 1{,}7 \cdot 10^7$. b: $p_0 d = 805$ cm Torr, $E/p_0 = 43{,}7$ V/cm Torr, $n(d) \sim 2{,}9 \cdot 10^7$. c: $p_0 d = 953$ cm Torr, $E/p_0 = 42{,}8$ cm Torr, $n(d) \sim 5 \cdot 10^7$

einer Generation mehrere Lawinen gleichzeitig ablaufen — als auch der Gasverstärkung der einzelnen Nachfolgelawinen.

Über die quantitative Zusammensetzung der beiden Nachlieferungsmechanismen läßt sich nur sagen, daß γ_{ph} mindestens um einen Faktor 10 größer ist als γ_+. Das läßt auch noch bei geringen Überspannungen einen zum Durchbruch führenden Townsend-Aufbau erwarten mit einem Generationsabstand, der wesentlich kürzer als τ_+ ist.

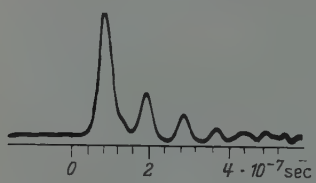


Fig. 11. Oszillogramm differentiierter Spannungsimpulse in Stickstoff. Der Abstand der durch Photoeffekt ausgelösten Sekundärlawinen beträgt $\tau_- = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ sec. $p_0 d = 470$ cm Torr, $E/p_0 = 51{,}5$ V/cm Torr, 2,5 Torr Methanzusatz

Infolge der bereits erwähnten verzögerten Lawinenentwicklung ist es unmöglich, durch Wahl einer kleinen Differentiierzeitkonstanten Oszillogramme von γ_{ph}-Ketten wie in Sauerstoff zu erhalten und aus ihnen den Generationsabstand bzw. τ_- zu bestimmen†. Erst bei einem Zusatz von 2,5 Torr Methan war es möglich, dieses Verfahren anzuwenden. Fig. 11 zeigt ein Spannungsoszillogramm einer differentiierten γ_{ph}-Kette. Man erhält einen Impulsabstand von $\tau_- = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ sec ($E/p_0 = 51{,}5$), was einer Elektronendriftgeschwindigkeit $v_- = 1{,}54 \cdot 10^7$

† Der Generationsabstand ist gleich β_-, der Elektronenlaufzeit von Kathode zur Anode, wenn das vom Lawinenkopf emittierte Lichtquant ohne Verzögerung zur Kathode gelangen kann.

cm/sec entspricht. Bei $E/p_0 = 45{,}5$ [s. auch (I)] ergibt sich die Elektronendriftgeschwindigkeit zu $v_- = 1{,}33 \cdot 10^7$ cm/sec in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Nebelkammermessungen (Stickstoff mit Alkohol- und Wasserdampfzusatz, $v_- = 1{,}3 \cdot 10^7$ cm/sec, $E/p_0 = 45{,}4$).

3. *Luft*

a) Elektronenkomponente. Es wurde eine Beobachtungsreihe an Elektronenlawinen (Fig. 12) in wasserdampffreier Luft bei $p_0 d = 760$ ($E/p = 42{,}0$) ausgeführt. Die Beobachtung der Elektronenkomponente ergab eine große Ähnlichkeit ihres Verlaufes mit Stickstoff. Sie erfolgt ebenfalls mit einer Verzögerung (vgl. Fig. 13 a) und liefert eine Anstiegszeit von etwa 0,8 μsec. Die Gegenwart des Sauerstoffes ändert offenbar die Steilheit nicht wesentlich, dagegen verursacht ein Zusatz von 14 Torr Methan eine Aufsteilung von 0,8 μsec auf $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ sec (Fig. 13 b).

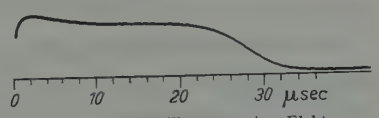


Fig. 12. Spannungsoszillogramm einer Elektronenlawine in trockener Luft. Das Spannungsmaximum des nahezu abgeglichenen Impulses läßt den Einfluß negativer Ionen erkennen. $p_0 d = 760$ cm Torr, $E/p_0 = 42{,}0$ V/cm Torr, $n(d) = 1{,}6 \cdot 10^7$

Bei früheren Messungen der Aufbauzeit in Luft[7] wurde festgestellt, daß diese um einen Faktor 2 bis 3 über der theoretisch zu erwartenden

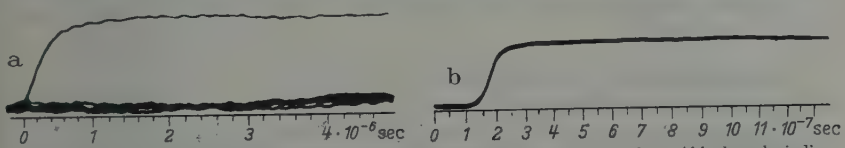


Fig. 13 a u. b. Die Elektronenkomponente einer Elektronenlawine in Luft mit größerer Ablenkgeschwindigkeit als in Fig. 12. a Reine Luft, $p_0 d = 760$ cm Torr, $U = 31{,}92$ kV; $T_0' = 0{,}8$ μsec. b Gleicher Gesamtdruck wie in a, aber 14 Torr Methanzusatz, $U = 33{,}30$ kV, $T_0 \sim 4 \cdot 10^{-8}$ sec

Aufbauzeit[8] bei Zugrundelegung eines Generationsabstandes von τ_- aus Nebelkammermessungen lagen. Auch in Stickstoff wurde die gleiche Beobachtung gemacht, daß für den Generationsabstand ein Wert einzusetzen ist, der größer ist, als die Elektronenlaufzeit.

Aus der Tatsache, daß auch in Luft die Lawinenentwicklung verzögert erfolgt, läßt sich nun für den zeitlichen Verlauf eines zum Durchbruch führenden Townsend-Aufbaues eine bemerkenswerte Folgerung ziehen:

Aus der Beobachtung der verzögerten Lawinenentwicklung und ihrer Diskussion geht hervor, daß bei Feldstärken, bei denen Stoßionisation auftritt, eine Driftgeschwindigkeit v_- der Frontelektronen und eine Driftgeschwindigkeit des Maximums der Elektronendichte zu unterscheiden sind. Welche der Geschwindigkeiten man beobachtet, wird

[7] Köhrmann, W.: Z. angew. Phys. 7, 187 (1955).
[8] Raether, H.: Z. angew. Phys. 5, 211 (1953).

von der Meßmethode abhängen. Da z. B. bei Photonachlieferung die Wahrscheinlichkeit, daß ein Sekundärelektron durch Photoeffekt aus der Kathode befreit wird, proportional der Zahl der anregenden Stöße und damit der Zahl der in der Entladungsstrecke vorhandenen Elektronen ist, wird man in Luft und Stickstoff einen Generationsabstand für Photonachlieferung erwarten müssen, der gleich der Laufzeit des Maximums der Elektronendichte, also um etwa einen Faktor 2 größer als die Elektronenlaufzeit τ_- ist. Damit kann die oben erwähnte Abweichung der errechneten von den gemessenen Aufbauzeiten vermindert werden.

b) Driftgeschwindigkeit der positiven Ionen. In dem untersuchten E/p_0-Bereich von 42,0 ($p_0 d = 760$ cm Torr) bis $E/p_0 = 53{,}0$ ($p_0 d =$ 148 cm Torr) ergaben die gemessenen Ionendriftgeschwindigkeiten eine konstante Beweglichkeit von $b_0 = 1{,}7 \cdot 10^3$ cm² Torr/Vsec (Tabelle 2).

Tabelle 2

E/p_0 (V/cm Torr)	42,0	43,2	46,0	53,0
v_+ (cm/sec)	$0{,}72 \cdot 10^5$	$0{,}74 \cdot 10^5$	$0{,}77 \cdot 10^5$	$0{,}89 \cdot 10^5$

Die resultierende Ionenbeweglichkeit liegt also zwischen den in Sauerstoff ($b_0 = 1{,}4 \cdot 10^3$) und Stickstoff ($b_0 = 1{,}9 \cdot 10^3$) beobachteten.

Die in trockener Luft auftretenden Sekundärprozesse wurden bereits in (I) mitgeteilt.

Herrn Professor Dr. H. Raether möchte ich für die Anregung der Arbeit und zahlreiche Diskussionen herzlich danken.

Für die Unterstützung der Arbeiten durch Überlassung einiger Geräte danke ich ebenfalls der Firma Richard Seifert & Co., Hamburg, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Anhang

1. Impulsform einer Elektronenlawine unter Berücksichtigung der Bildung von negativen Ionen†

1.1. Berechnung des Spannungsverlaufes an R_a. Die Lösung der zum Ersatzschaltbild des Entladungskreises gehörenden Differentialgleichung lautet

$$u(t) = \frac{1}{C} e^{-t/R_a C} \int_0^t i(t)\, e^{t/R_a C}\, dt + U_0 e^{-t/R_a C}. \tag{1}$$

$u(t)$ ist die über R_a am Verstärkereingang liegende Spannung und $i(t)$ der zwischen den Platten der Entladungsstrecke fließende Konvektionsstrom, und zwar

$i_-(t)$ = Stromanteil der Elektronen,
$i_+(t)$ = Stromanteil der positiven Ionen,
$i_n(t)$ = Stromanteil der negativen Ionen.

† Bei der Herleitung der Ströme $i_+(t)$, $i_n(t)$ und $i_-(t)$ (s. [2]) wurde eine Vernachlässigung gemacht, die die Gültigkeit der abgeleiteten Ausdrücke auf Werte von $f < 1$ beschränkt.

1.11. $u_-(t)$. In dem Zeitintervall $0 \leq t \leq \tau_-$ kann man die Fortbewegung der Ionen vernachlässigen. Man erhält die Elektronenkomponente $u_-(t)$ aus (1), wenn man $i_-(t)$ einsetzt:

$$i_-(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_-} e^{(\alpha-\eta) v_- t}.$$

Aus der Randbedingung $u_-(0) = 0$ folgt $U_0 = 0$. Man erhält

$$u_-(t) = \frac{1}{C} \frac{\varepsilon \cdot e^{(\alpha-\eta) v_- t}}{(\alpha - \eta)\, d + \dfrac{\tau_-}{R_a C}}. \tag{2}$$

Die Spannung an R_a steigt also exponentiell mit der der Zeitkonstanten $1/(\alpha - \eta) v_-$.

1.12. $u_+(t)$ und $u_n(t)$. Die Ionenkomponente des Spannungsimpulses erhält man durch Einsetzen von $i_+(t)$ und $i_n(t)$.

$$i_+(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_+} \cdot \frac{1}{1-f} \left(e^{(\alpha-\eta) d} - e^{-(\alpha-\eta) v_+ t}\right), \tag{3}$$

$$i_n(t) = \frac{\varepsilon}{\tau_n} \cdot \frac{f}{1-f} \cdot e^{(\alpha-\eta)(d - v_n t)}. \tag{4}$$

Da $\tau_- \ll \tau_+$ bzw. τ_n ist, kann man $u_-(t)$ als Spannungssprung zur Zeit $t = 0$ annehmen, also $u_-(\tau_-) = U_- = U_0$. Das Integral (1) liefert dann die beiden Summanden

$$u(t) = u_+(t) + u_n(t)$$

und nach einigen Umformungen:

$$u_+(t) = U_-\left(\varrho + (1-\varrho)\, e^{-\frac{(\alpha-\eta) v_+ t}{(1-f)\varrho}}\right) - U_- \frac{e^{-(\alpha-\eta) d}}{1 - f + \dfrac{1}{\varrho}} \left(e^{(\alpha-\eta) v_+ t} - e^{-\frac{(\alpha-\eta) v_+ t}{(1-f)\varrho}}\right), \tag{5a}$$

$$u_n(t) = \frac{U_-}{\dfrac{v_+}{v_n} \cdot \dfrac{1}{(1-f)\varrho} - 1} \cdot \frac{f}{(1-f)} \left(e^{-(\alpha-\eta) v_n t} - e^{-\frac{(\alpha-\eta) v_+ t}{(1-f)\varrho}}\right). \tag{5b}$$

Hierin bedeutet

$$R_a C (\alpha - \eta) v_+ = (1 - f)\, \varrho \qquad \text{bzw.} \qquad R_a C \alpha v_+ = \varrho.$$

In der Gleichung für $u_+(t)$ wird der zweite Summand erst nach einer Zeit $t > 0{,}8\tau_+$ wirksam. Wird mit $U_+ = \varrho U_-$ die Plateauhöhe bezeichnet, so lautet die Bedingung für den sog. „abgeglichenen Fall" ($U_+ = U_-$, $\varrho = 1$)

$$R_a C \alpha v_+ = 1.$$

Für die Werte $\varrho = 1$, $v_+ = v_n$, $\alpha - \eta = 5$, $d = 2$, $f = 0{,}5$ zeigt Fig. 2 die berechnete Impulsform. Der Spannungsverlauf für $t > \tau_+$ hat die Form

$$u(t) = u(\tau_+) \cdot e^{-t/R_a C}.$$

1.2. Berechnung von $U_{n,\max}$ für $\varrho = 1$. Um $U_{n,\max} = u_n(T_{\max})$ berechnen zu können, benötigt man zunächst den Zeitpunkt $T_{\max}$, bei dem $u_n(t)$ sein Maximum

erreicht. Man erhält aus (5b)

$$T_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{v_+}{v_n}\frac{1}{1-f}\right)}{(\alpha-\eta)\left(\frac{v_+}{1-f} - v_n\right)}. \tag{6}$$

Setzt man in Gl. (5b) $t = T_{\max}$ ein, so gelangt man nach einigen Umformungen zu der Gleichung

$$U_{n,\max} = U_- \frac{f}{1-f}(1-f)^{1/f}. \tag{7}$$

Nun war $u(t) = u_+(t) + u_n(t)$. Die Gesamthöhe des Impulses ist dann also

$$U_{\max} = U_- + U_{n,\max}.$$

Führt man $\Delta = U_{\max}/U_- = (U_{n,\max}/U) + 1$ ein, so erhält man als funktionellen Zusammenhang zwischen den Größen Δ und f die Gleichung

$$\Delta = 1 + \frac{f}{1-f}(1-f)^{1/f}. \tag{8}$$

Aus den gemessenen Werten Δ kann damit f bestimmt werden.

1.3. Berechnung von $u(\tau_+)$. Um auf dem Oszillogramm einer Elektronenlawine den Zeitpunkt $t = \tau_+$ bestimmen zu können, benötigt man den Wert $u(\tau_+)$, auf den die Spannung $u(t)$ zur Zeit τ_+ abgesunken ist. Zu diesem Zeitpunkt können in den Gln. (5) $u_n(t)$ und das zweite Glied der ersten Klammer in $u_+(t)$ unberücksichtigt bleiben. Es bleibt

$$u(t) = U_- \cdot \varrho - \frac{U_- \cdot e^{-(\alpha-\eta)d}}{1-f+\frac{1}{\varrho}}\left(e^{(\alpha-\eta)v_+t} - e^{-\frac{(\alpha-\eta)v_+t}{(f-1)\varrho}}\right). \tag{9}$$

Hier ist in der Klammer das zweite Glied gegen das erste zu vernachlässigen. Für $\varrho = 1$, $(U_- = U_+)$, und $t = \tau_+$ erhält man dann

$$u(\tau_+) = \frac{U_+}{1+\frac{1}{1-f}}. \tag{10}$$

2. *Berechnung der Zahl der absorbierten Quanten in einer Schicht im Abstand $|x - x_0|$ von der Strahlungsquelle*

In x_0 $(0 \leq x_0 \leq d)$ befinde sich eine Strahlenquelle der Ergiebigkeit $K(x_0)$. In einem Volumenelement $d\tau$ werden $q(r)\,d\tau$ Quanten absorbiert. Die Dichte $q(r)$ der absorbierten Quanten ist

$$q(r) = \frac{\mu \cdot K(x_0)}{4\pi r^2} e^{-\mu r} \tag{11}$$

(μ = Absorptionskoeffizient, r = Entfernung des Volumenelements $d\tau$ von der Strahlenquelle).

Nach Integration über φ und r erhält man die Zahl $q(x - x_0)\,dx$ der in einer Schicht der Dicke dx im Abstand $x - x_0$ absorbierten Quanten. Berücksichtigt man mit δ noch die Ionisierungsausbeute, so bekommt man die Zahl der in dieser Schicht gebildeten Ionenpaare

$$n(x - x_0)\,dx = \frac{-\delta\mu K(x_0)}{2} Ei(-\mu|x - x_0|). \tag{12}$$

3. *Die Elektronenkonfiguration des Stickstoffes*[9]

Ein Stickstoffmolekül hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration

$$^1\Sigma_g^+:\ (\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)^2\,(\sigma_g\,2p)^2\,(\pi_u\,2p)^4.$$

Die sechs $2p$-Elektronen liegen auf annähernd gleichen Energieniveaus.

In Stickstoff sind zwei Rydberg-Serien bekannt. Die erste hat eine Grenze bei 15,6 eV und entspricht der Anregung bzw. Herauslösung eines $(\sigma_g\,2p)$-Elektrons. Der Grenzzustand ist das normale N_2^+-Ion mit der folgenden Besetzung:

$$^2\Sigma_g^+:\ (\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)^2\,(\sigma_g\,2p)^1\,(\pi_u\,2p)^4.$$

Die Herauslösung eines $(\pi_u\,2p)$-Elektrons benötigt ebenfalls eine Ionisierungsarbeit von 15,6 eV. Diesem Elektron kann aber keine Rydberg-Serie zugeordnet werden.

Hopfield[10] fand in Stickstoff Absorptionsbanden im Gebiet von 600 bis 1100 Å, die eine Rydberg-Serie bilden mit einer gemeinsamen Grenze bei 18,6 eV†. Diesem Stickstoffion mit einer Ionisierungsarbeit von 18,6 eV wird der Grundzustand $^2\Sigma_u^+$ zugeschrieben, der entsteht, wenn ein tiefer als die $2p$-Elektronen liegendes $(\sigma_u\,2s)$-Elektron herausgelöst wird. Die Elektronenkonfiguration ist dann:

$$^2\Sigma_u^+:\ (\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)^1\,(\sigma_g\,2p)^2\,(\pi_u\,2p)^4.$$

---

† Unter 790 Å (15,6 eV) fand Hopfield folgende Banden: in Absorption: 723,2 — 694,2 — 681,7 — 675,2 — 671,2 in Emission: 715,2 — 690,9 — 680,1 — 674,3.

[9] Herzberg, G.: Spectra of Diatomic Molecules. New York 1950.

[10] Hopfield, J. J.: Phys. Rev. **35**, 1130 (1930).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 374—379 (1957)

Aus dem Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

Über den Stark-Effekt der Balmer-Linien, emittiert aus einem Wasserstoffkanalstrahl im inhomogenen elektrischen Feld

Von

H. Griem

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. Februar 1957)

Nach R. Gebauer[1] fallen kurz- und langwellige Stark-Effektkomponenten einer Balmer-Linie dann verschieden breit aus, wenn das elektrische Feld in Ausstrahlungsrichtung nicht homogen ist. Nimmt das Feld in Ausstrahlungsrichtung zu, sind die kurzwelligen Komponenten breiter als die entsprechenden langwelligen. Bei Beobachtung in Richtung abnehmender Feldstärke erhält man das umgekehrte Resultat. Während dieser experimentelle Befund bestätigt wird, läßt sich die von R. Gebauer[2] gegebene theoretische Erklärung durch selektive Absorption innerhalb des Kanalstrahls nicht halten, da die optischen Schichtdicken viel zu klein sind. Der Effekt beruht vielmehr auf dem Zusammenwirken der wegen der Inhomogenität des Feldes etwas unterschiedlichen Stark-Effektaufspaltungen mit den Doppler-Effekten, die wegen des endlichen Öffnungswinkels des Kanalstrahls auch bei Querbeobachtung vorhanden sind.

Einleitung und Theorie

Die Atome eines Kanalstrahls besitzen im allgemeinen eine kleine Komponente der Geschwindigkeit in Beobachtungsrichtung. Die Atome mit positiver Geschwindigkeitskomponente in Beobachtungsrichtung sind teilweise räumlich getrennt von denen mit negativer Geschwindigkeitskomponente und befinden sich infolgedessen in einem Gebiet anderer Feldstärke. Als Beispiel sei die elektrische Feldstärke wegen einer kleinen Neigung der Platten des Feldkondensators in Beobachtungsrichtung abnehmend. Wir betrachten zunächst nur diejenigen Atome, die in Beobachtungsrichtung eine positive Geschwindigkeitskomponente besitzen. Für diese ergibt der Doppler-Effekt eine Violettverschiebung aller Komponenten, während dadurch, daß diese Atome vorwiegend durch ein Gebiet kleinerer Feldstärke fliegen, die Stark-Effektaufspaltung etwas kleiner ist als im homogenen Feld. Die langwelligen Stark-Effektkompo-

[1] Gebauer, R.: Naturwiss. **27**, 228 (1939).

[2] Gebauer, R.: Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Technischen Hochschule Darmstadt, Bd. I, 1. Beitrag. Darmstadt 1946.

nenten erfahren eine weitere Violettverschiebung und die kurzwelligen eine Rotverschiebung, alles verglichen mit der Aufspaltung im homogenen Feld. Bei den kurzwelligen Komponenten kompensieren also die Effekte einander teilweise. Betrachten wir nun auch noch die Atome mit negativer Geschwindigkeitskomponente in Beobachtungsrichtung, so ergibt sich genau das gleiche Bild. Diese Atome durchsetzen nämlich bevorzugt ein Gebiet größerer Feldstärke. Der Doppler-Effekt bewirkt eine Rotverschiebung, die langwelligen Komponenten erleiden wegen der Inhomogenität des Feldes im Vergleich zum homogenen Feld durch den Stark-Effekt eine weitere Rotverschiebung und die kurzwelligen eine Violettverschiebung. Auch bei diesen Atomen vermag also die Änderung der Stark-Effektaufspaltung im inhomogenen, in Beobachtungsrichtung abnehmenden Feld die Doppler-Verschiebungen der kurzwelligen Stark-Effektkomponenten jedenfalls zum Teil zu kompensieren. Die langwelligen Komponenten werden breiter als die kurzwelligen. Eine entsprechende Betrachtung ergibt wie im Experiment bei in Beobachtungsrichtung zunehmender Feldstärke eine stärkere Verbreiterung der kurzwelligen Komponenten.

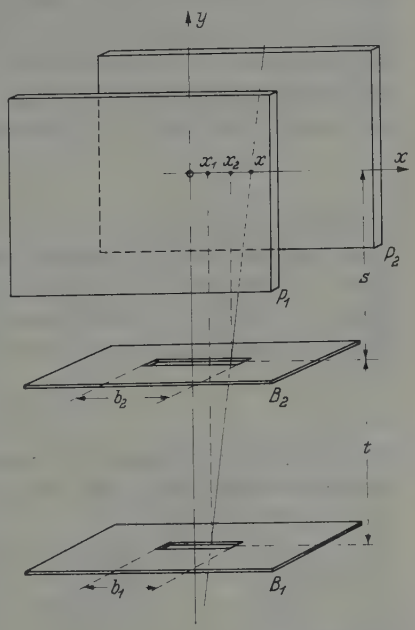


Fig. 1. Versuchsanordnung (schematisch)

Zur quantitativen Durchführung dieser Überlegung soll die Versuchsanordnung etwas idealisiert werden (Fig. 1). Der Kanalstrahl werde durch zwei rechteckige Blenden (B_1, B_2) begrenzt, deren eine Seite (b_1 bzw. b_2) die andere sehr übertrifft. Diese Blenden sind im Abstand t voneinander so angeordnet, daß der Kanalstrahl praktisch in der durch die Achse der Kanalstrahlröhre (y-Achse) und die Beobachtungsrichtung (x-Achse, von B_2 um s entfernt) bestimmten Ebene verbleibt. Die Ablenkplatten (P_1, P_2) liegen etwas vor bzw. hinter der erwähnten Ebene und sind bis auf eine kleine Neigung zu ihr parallel, so daß ihr Abstand in der x-Richtung etwas zu- oder abnimmt.

Nun soll angenommen werden, daß sich die Atome nach dem Durchtritt durch die Blende B_1 geradlinig bewegen. Dann läßt sich ein einzelnes Atom durch die Stellen x_1 und x_2, an denen es die Blenden passiert, charakterisieren. Ein solches Atom wird an der folgenden Stelle x

beobachtet:

$$x = \left(1 + \frac{s}{t}\right) x_2 - \frac{s}{t} x_1. \tag{1}$$

Seine Geschwindigkeitskomponente in Beobachtungsrichtung beträgt:

$$v_x = \frac{x_2 - x_1}{t} v. \tag{2}$$

Darin ist v die einheitlich angenommene Geschwindigkeit der Atome. Hier und im folgenden wird der Winkel zwischen der Bahn des Atoms und der Achse der Kanalstrahlröhre als kleine Größe angesehen und nur in erster Näherung berücksichtigt. Als Frequenz der von dem Atom ausgehenden Strahlung wird beobachtet:

$$\nu = \nu_0 + A \cdot F(x) + \frac{\nu_0}{c} v_x. \tag{3}$$

Darin ist ν_0 die Frequenz der ungestörten Linie. Der zweite Term mit dem Koeffizienten des linearen Stark-Effektes A und der Feldstärke $F(x)$ gibt die Frequenzverstimmung durch das elektrische Feld, der dritte Term, in dem c die Lichtgeschwindigkeit ist, die Doppler-Verschiebung. Für die Feldstärke gilt bei ebenen und genügend großen Kondensatorplatten:

$$F(x) = F(0) + \frac{dF}{dx} x. \tag{4}$$

Für die auf die Frequenz des ruhenden Atoms im Felde $F(0)$ bezogene Frequenzverstimmung, also für die Größe $\Delta\nu = \nu - \nu_0 - A \cdot F(0)$ folgt aus (3), (4) und (2):

$$\Delta\nu = l \cdot x_2 - k \cdot x_1 \tag{5}$$

mit

$$k = \frac{v \cdot \nu_0}{t \cdot c} + \frac{s}{t} A \frac{dF}{dx} \tag{6}$$

und

$$l = \frac{v \cdot \nu_0}{t \cdot c} + \left(1 + \frac{s}{t}\right) A \frac{dF}{dx}. \tag{7}$$

Von k und l soll vorausgesetzt werden, daß sie immer positiv sind. Die Inhomogenität darf also nicht allzu groß sein.

Nun wird gleichzeitig die Strahlung von Atomen mit allen möglichen x_1- und x_2-Werten beobachtet. Die meßbare spektrale Intensität ist der Zahl von Atomen proportional, deren Strahlung dem Beobachter im Frequenzbereich zwischen $\Delta\nu$ und $\Delta\nu + d(\Delta\nu)$ erscheint. Als Verteilungsfunktion für die x_1- und x_2-Werte wird angenommen:

$$dN = X_1(x_1) \cdot X_2(x_2)\, dx_1\, dx_2 \tag{8}$$

mit

$$X_1(x_1) = \frac{1}{b_1}, \quad \text{wenn} \quad |x_1| < \frac{b_1}{2}, \quad X_1(x_1) = 0, \quad \text{wenn} \quad |x_1| > \frac{b_1}{2} \tag{9}$$

und entsprechenden Werten für $X_2(x_2)$. dN ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der x_1-Wert eines Atoms zwischen x_1 und $x_1 + dx_1$ liegt und der x_2-Wert zwischen x_2 und $x_2 + dx_2$. Es wird also angenommen, daß von jedem x_1-Element in jedes x_2-Element gleich viel Atome treffen. Zuerst wird die Intensitätsverteilung $dJ(\Delta\nu, x_2)$ der Strahlung der durch ein bestimmtes x_2-Element tretenden Atome berechnet. Sie ergibt sich aus der Anzahl der bei festem x_2 auf das Frequenzintervall entfallenden Atome:

$$dJ(\Delta\nu, x_2) = \left|\left(\frac{\partial N}{\partial \Delta\nu}\right)_{x_2}\right| = \left|\left(\frac{\partial N}{\partial x_1}\right)\left(\frac{\partial x_1}{\partial \Delta\nu}\right)_{x_2}\right|. \tag{10}$$

Der Index der Differentialquotienten soll andeuten, daß x_2 festzuhalten ist. Mit Hilfe von (8) und (5) wird aus (10):

$$\left.\begin{aligned} &dJ(\Delta\nu, x_2) \\ &= \frac{1}{k} X_1\left(\frac{l x_2 - \Delta\nu}{k}\right) X_2(x_2)\, dx_2. \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

Durch Integration über x_2 ergibt sich das beobachtbare Linienprofil $J(\Delta\nu)$, wenn der Wert von $X_2(x_2)$ benutzt wird also:

$$J(\Delta\nu) = \frac{1}{k b_2} \int_{-b_2/2}^{+b_2/2} X_1\left(\frac{l x_2 - \Delta\nu}{k}\right) dx_2. \tag{11}$$

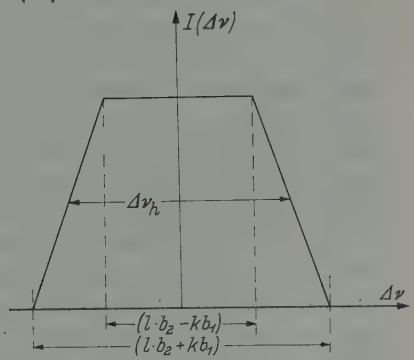


Fig. 2. Theoretisches Linienprofil

Wenn $k b_1$ kleiner als $l b_2$ ist, liefert die Integration für Frequenzen zwischen $\Delta\nu = 0$ und $\Delta\nu = \frac{1}{2}(l b_2 - k b_1)$ den konstanten Wert $J(\Delta\nu) = \frac{1}{l b_2}$, für Frequenzen zwischen $\Delta\nu = \frac{1}{2}(l b_2 - k b_1)$ und $\Delta\nu = \frac{1}{2}(l b_2 + k b_1)$ die linear abfallende Funktion

$$J(\Delta\nu) = \frac{1}{l b_2} \cdot \frac{\frac{1}{2}(l b_2 + k b_1) - \Delta\nu}{k b_1}$$

und für größere Frequenzverstimmungen den Wert 0. Für negative $\Delta\nu$ ist der Verlauf symmetrisch. Man erhält also ein trapezförmiges Linienprofil (Fig. 2). Für die ganze Halbwertsbreite gilt:

$$\Delta\nu_h = l b_2. \tag{12}$$

Das Verhältnis V der Halbwertsbreiten einer kurzwelligen Komponente mit dem Stark-Effektkoeffizienten $+A$ und der entsprechenden langwelligen Komponente $(-A)$ ist nach (12) und (7):

$$V = \frac{1 + \left(1 + \frac{s}{t}\right) e}{1 - \left(1 + \frac{s}{t}\right) e}. \tag{13}$$

Die Größe e bedeutet:

$$e = \frac{t \cdot c \cdot A}{v \cdot \nu_0} \frac{dF}{dz}. \tag{14}$$

Da keine merkliche Absorption innerhalb des Kanalstrahls erfolgt, ist zu erwarten, daß die Gesamtintensitäten entsprechender Komponenten einander gleich sind, die Maximalintensitäten sich also umgekehrt wie die Halbwertsbreiten verhalten. Schließlich ergibt (13), daß die Asymmetrie mit dem Abstand s von der zweiten Blende zunimmt. Bemerkenswert ist, daß die Asymmetrie nicht von der Größe der Blenden abhängt.

Experimenteller Teil

Die Kanalstrahlen wurden in einer Ganzmetallröhre mit Ionenoptik erzeugt, mittels derer nach R. Gebauer und E. Kreyzig[3] die Leuchtdichte der Kanalstrahlen gegenüber den üblichen Röhren sich etwa um den Faktor zwei steigern läßt. Dieselben Autoren fanden, daß das Leuchten auch bei hohen Beobachtungsdrucken bis zu 0,1 Torr zur Hälfte noch bewegtes Leuchten ist. Um sicherzustellen, daß die strahlenden Atome vom Durchgang durch die erste Blende an sich geradlinig bewegten, wurde ein Beobachtungsdruck von etwa 0,01 Torr gewählt. Die erste Blende (B_1) war kreisförmig und hatte einen Durchmesser von 2 mm, während die um 45 mm (t) entfernte zweite Blende (B_2) einen rechteckigen Querschnitt von $3{,}5 \times 0{,}8$ mm² hatte. Die Form der ersten Blende ist nicht kritisch, da der parallel zum Kanalstrahl stehende Spektrographenspalt dafür sorgt, daß nur die Strahlung der durch ein schmales Rechteck in B_1 eintretenden Atome registriert wird.

Der Kanalstrahl wurde verkleinert auf den Spalt eines Dreiprismenglasspektrographen abgebildet, so daß sein spektral zerlegtes Bild von B_2 an bis zu einem Abstand von 50 mm (s) auf der Platte erschien. Der Spektrograph war für die Linien H_β und H_γ justiert. Halbwertsbreiten und relative Gesamtintensitäten der stärksten Komponenten dieser Linien wurden mit Hilfe eines Registrierphotometers ermittelt.

Bei den verschiedenen Aufnahmen betrug die Neigung der Platten des Feldkondensators $+3°$ oder $-3°$, während die übrigen Parameter möglichst konstant gehalten wurden. Die Feldstärke des Aufspaltungsfeldes betrug 60 kV/cm und die Beschleunigungsspannung 9 kV. Die Entladungsstromstärke war 10 mA, der Spannungsabfall über den Vorwiderständen 6 kV.

Resultate und Diskussion

Unter den oben angeführten Versuchsbedingungen waren bei in Beobachtungsrichtung zunehmender Feldstärke die langwelligen Komponenten der Linien H_β und H_γ deutlich schärfer als die kurzwelligen und

[3] Gebauer, R., u. E. Kreyzig: Z. Physik **135**, 349 (1953).

umgekehrt. Die Messungen ergaben für das Verhältnis V der Halbwertsbreiten bei 3° Plattenneigung und 20 mm Abstand von der Blende B_2 folgende Werte: $H_\beta \pi 8$: $V = 1{,}10$ (1,20); $H_\beta \pi 10$: $V = 1{,}20$ (1,30); $H_\gamma \pi 15$: $V = 1{,}45$ (1,45) und $H_\gamma \pi 18$: $V = 1{,}65$ (1,55). Die eingeklammerten Werte sind nach (13) und (14) für die hier vorliegenden, im experimentellen Teil beschriebenen Verhältnisse berechnet. Die Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten liegen sicher innerhalb der Fehlergrenzen.

Um auch experimentell zu zeigen, daß der von R. Gebauer angenommene Mechanismus der selektiven Absorption innerhalb des Kanalstrahls keinen wesentlichen Beitrag zur Asymmetrie liefern kann, wurden die Gesamtintensitäten der entsprechenden Komponenten gemessen. Die Intensitätsunterschiede zeigten keine Korrelation mit der Plattenneigung. Allerdings waren die Gesamtintensitäten der blauen Komponenten im Mittel etwa 5% größer als die der roten Komponenten. Dies beruht darauf, daß die Intensität mit der vierten Potenz der Frequenz wächst und daß die Matrixelemente der Dipolmomentquadrate von der Feldstärke abhängen[4]. Von diesem kleinen Effekt abgesehen verhielten die Maximalintensitäten sich dagegen umgekehrt wie die Halbwertsbreiten, was nach der hier entwickelten Theorie im Gegensatz zu der alten Vermutung zu erwarten war.

Schließlich soll nach (13) die Asymmetrie mit s, also in Richtung des Kanalstrahls, zunehmen. Selbst bei $H_\gamma \pi 18$ würde V bei 1° Plattenneigung und sonst gleichen Versuchsbedingungen z.B. von 1,15 am Anfang des Feldkondensators ($s = 20$ mm) nur auf 1,25 am Ende des Feldkondensators ($s = 45$ mm) anwachsen. Die entsprechenden experimentellen Werte sind $V = 1{,}15 \pm 0{,}03$ und $V = 1{,}25 \pm 0{,}05$. Bei größeren Plattenneigungen war eine Messung dieses Effekts aus Intensitätsgründen nicht möglich.

Ich danke Herrn Professor Dr. W. Lochte-Holtgreven für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit.

[4] Gustavson, T.: Z. Physik **106**, 709 (1937).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 380—390 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a.M.

Thermodynamische Behandlung von Elektronenprozessen in Halbleiter-Randschichten

Von

HELMUT A. MÜSER

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Februar 1957)

In der Berührungszone zwischen einem p- und einem n-Halbleiter treten bei Störung des thermodynamischen Gleichgewichts Änderungen der Leitungsträgerkonzentration auf. Diese Konzentrationen können durch eine Verteilungstemperatur beschrieben werden, die weder mit der Gittertemperatur noch mit der Elektronentemperatur identisch ist. Unter der Voraussetzung, daß auf diese Verteilungstemperatur der 2. Hauptsatz anwendbar ist, lassen sich allgemeine Aussagen über die Vorgänge in $p-n$-Randschichten gewinnen. Als Anwendung des Prinzips werden die Umwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie in einem Photoelement und die Gleichrichtung behandelt.

1. Einleitung

An einem Halbleiter werde folgender Gedankenversuch ausgeführt: Der Halbleiter werde auf eine Temperatur T_1 erwärmt und dann auf die Zimmertemperatur T_0 abgekühlt in einer Zeit, die kurz sei gegen die Rekombinationszeit τ der Elektron- und Lochpaare, aber groß gegen die Laufzeit der Elektronen oder Löcher. Diese Laufzeit (Zeit zwischen zwei Streuprozessen, z.B. an den Schallquanten der Gitterschwingungen oder Störstellen) ist in den in Frage kommenden Fällen immer sehr klein gegen τ. Dann wird zwar die Verteilung der Elektronen über die Energieterme des Leitungsbandes und die Verteilung der Löcher über die Terme des Valenzbandes sofort der Temperatur T_0 entsprechen; die Zahl der Elektronen und Löcher aber entspricht noch für kurze Zeit der Temperatur T_1. Soweit es für das elektrische Verhalten des Halbleiters nur auf die Besetzung der Bänder ankommt und nicht auf die Elektronenverteilung innerhalb der Bänder, wird sich dieser zu einer Zeit nach der Abkühlung, die klein gegen τ ist, so verhalten, als ob er sich noch auf der Temperatur T_1 befände. Das bedeutet nicht etwa, daß noch eine Elektronentemperatur T_1 herrscht; lediglich die Verteilung auf Valenz- und Leitungsband entspricht noch T_1, während die Verteilung innerhalb der Bänder und damit die Temperatur des Elektronengases sich längst entsprechend T_0 eingestellt hat.

Dieser Zustand, der durch unser Gedankenexperiment für eine sehr kurze Zeit $\ll \tau$ hergestellt war, tritt als Dauerzustand auf, wenn eine

Störung des thermodynamischen Gleichgewichts vorliegt. Dabei wird sich die Störung in erster Linie als eine Störung der Elektronenkonzentration im Leitungsband und der Löcherkonzentration im Valenzband bemerkbar machen: obwohl die Temperatur des Elektronengases, die die Verteilung der Elektronen im Band bestimmt, nicht merklich von der Umgebungstemperatur abweicht, kann die Verteilung der Elektronen zwischen Valenz- und Leitungsband einer viel höheren oder tieferen Temperatur entsprechen. Quantitativ läßt sich dieser Sachverhalt so ausdrücken: Seien n_0 und p_0 die Konzentrationen der Elektronen und Löcher bei der Umgebungstemperatur T_0, N_L bzw. N_V die statistischen Gewichte des Leitungs- bzw. Valenzbandes, ΔE der Bandabstand, so gilt

$$n_0 p_0 = N_L N_V \exp(-\Delta E/k T_0) \text{ [1]}. \tag{1}$$

Seien weiter n_1 und p_1 die gestörten Konzentrationen, so läßt sich durch

$$n_1 p_1 = N_L N_V \exp(-\Delta E/k \vartheta) \tag{2}$$

eine Größe ϑ definieren; hinsichtlich der Eigenschaften, die nur durch die Besetzung der Bänder bestimmt sind, verhält sich dann der Halbleiter wie ein solcher der Temperatur ϑ. Nun ersetzt man in der Halbleiterphysik häufig und mit gutem Erfolg die beiden Bänder durch je einen Term am Bandrand; mit demselben Recht und mit einer Gültigkeit in derselben Näherung wird man das Verhalten des gestörten Halbleiters ersetzen können durch das Verhalten eines Halbleiters der Temperatur ϑ. Solange nur zwei Terme im Spiel sind, kann der Halbleiter gewissermaßen gar nicht wissen, ob die Konzentration n_1, p_1 durch eine Störung oder durch eine Temperatur ϑ aufrechterhalten wird. Im folgenden wird ϑ als Verteilungstemperatur bezeichnet.

Vorgänge, die eine Energieumwandlung im Halbleiter bedeuten, gehen unter Störung des thermodynamischen Gleichgewichts vor sich. Soweit die Verteilung der Elektronen und Löcher auf die Bänder gestört ist, kann die Störung durch eine Verteilungstemperatur beschrieben werden. Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung kann dann offenbar nicht höher sein, als es der 2. Hauptsatz für eine echte Temperatur ϑ zulassen würde. Dieser Grundsatz wird im folgenden auf Prozesse in $p-n$-Randschichten angewandt.

2. Wirkungsgrad eines Photoelements

Nach dem in der Einleitung dargelegten Prinzip darf ein Photoelement keinen besseren Wirkungsgrad haben als $1 - T/\vartheta$, wenn durch die Bestrahlung in der wirksamen Sperrschicht eine Verteilungstemperatur ϑ

[1] SPENKE, E.: Elektronische Halbleiter, S. 293. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

hergestellt wird. Damit dieser Wirkungsgrad erreicht wird, muß die Energieumwandlung im übrigen reversibel erfolgen. Als einen idealen Energiewandler kann man nach Fig. 1 a ein idealisiertes Thermoelement aus zwei Leitern A und B betrachten, dessen Lötstelle $A-B$ sich auf der Temperatur ϑ befindet. Die beiden Schenkel werden durch einen dritten Leiter C zum Kreis geschlossen; wenn die Lötstellen $A-C$ und $B-C$ auf einer festen Temperatur (z.B. der Zimmertemperatur T) gehalten werden, ist dieses Thermoelement äquivalent einem Element nach Fig. 1 b, das nur aus A und B besteht. Ein solches Thermoelement hat bekanntlich den Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine, wenn die Wärmeverluste an die Umgebung, die Wärmeleitung längs der Drähte und die Joulesche Wärme zu vernachlässigen sind, und wenn die Beziehungen bestehen[2]:

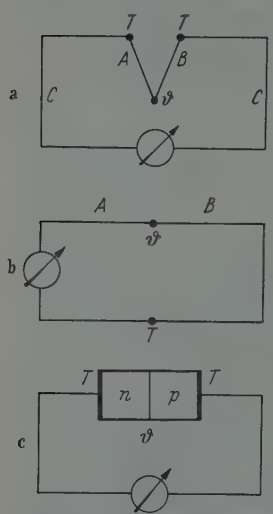


Fig. 1 a — c. Thermoelemente als Analogie zur $p-n$-Schicht

$$e = \pi/T, \tag{3}$$

$$\sigma_A - \sigma_B = d\pi/dT - \pi/T. \tag{4}$$

Dabei ist e die differentielle Thermospannung, π der Peltier-Koeffizient, σ_A bzw. σ_B die Thomson-Koeffizienten für A bzw. B.

Als Photoelement sei ein Halbleiter einheitlichen Grundmaterials gedacht, aus dem durch verschiedene Dotierung zwei Bereiche verschiedenen Leitungsvorzeichens entsprechend den beiden Leitern A und B geworden sind. Das Festhalten der Lötstellen $A-C$ und $B-C$ auf Zimmertemperatur bedeutet für den Halbleiter die sperrschichtfreie Verbindung zu den Anschlußdrähten, die dem Leiter C entsprechen. Sperrschichtfreiheit bedeutet nämlich, daß auch bei Stromfluß keine Störung der Elektronenkonzentration eintritt, also keine von der Umgebungstemperatur abweichende Verteilungstemperatur besteht.

Um für die folgenden Überlegungen einen konkreten Vorgang zugrunde zu legen, sei die Umwandlung von Wärmestrahlung, etwa der Sonnenstrahlung, in elektrische Energie betrachtet. Experimentell hat man gefunden, daß diese Umwandlung durch Photoelemente mit viel besserem Wirkungsgrad erfolgt als durch Thermoelemente, was wegen der in Fig. 1 gezeigten Analogie einer besonderen Begründung bedarf. Eine kurze Überlegung zeigt aber, daß ein ideales Thermoelement zur Verwandlung von Strahlung in elektrische Energie sehr extreme und nicht erreichbare Arbeitsbedingungen haben müßte. Zur Erläuterung

[2] WIEN-HARMS: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XI/2, S. 399. Leipzig 1935.

diene Fig. 2. Ein Körper *1* der festen Temperatur T_1 (z.B. die Sonne) sende die Leistung N_{12} auf einen Körper *2* der (niedrigeren) Temperatur T_2 (warme Lötstelle des Thermoelements). Von dort fließe die Leistung N_{2M} einer Maschine M zu, die ihrerseits einen Teil davon als Nutzleistung N abgibt, während ein anderer Teil N_{M3} an einen Körper *3* der Temperatur T_3 (kalte Lötstelle, Zimmertemperatur) abfließt. Das Thermoelement in Verbindung mit M sei eine ideale Carnot-Maschine; unvermeidliche Verluste seien als „energetischer Kurzschluß" N_{23} symbolisiert. Im Ideal-

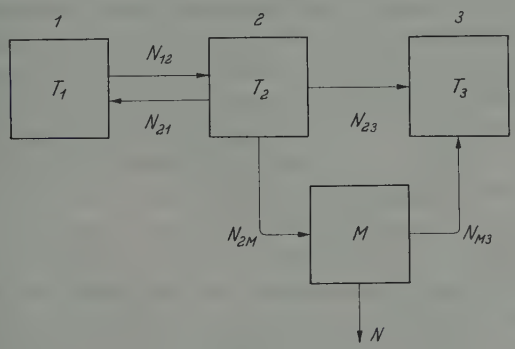


Fig. 2. Schema der Energieströme bei der Energiegewinnung aus Strahlung

fall ist $N_{23} = 0$; nicht Null werden kann die Leistung N_{21}, die von *2* nach *1* zurückfließt. Man hat in diesem Idealfall:

$$N_{12} = N_{21}(T_2) + N_{2M}(T_2, T_3) \tag{5}$$

und nach dem 2. Hauptsatz:

$$N = N_{2M}(T_2, T_3)\,\frac{T_2 - T_3}{T_2}\,. \tag{6}$$

Es gibt offenbar eine Temperatur T_2, bei der der Wirkungsgrad

$$\eta = N/N_{12}$$

maximal wird; dazu muß die Maschine M richtig angepaßt sein, d.h. sie muß dem Körper *2* eine optimale Leistung N_{2M} entnehmen. Eine kurze Rechnung zeigt, daß das Maximum von N erreicht wird, wenn

$$\frac{dN_{21}}{dT_2} = (N_{12} - N_{21})\,\frac{T_3}{T_2(T_2 - T_3)} \tag{7}$$

wird. Da N_{21} eine vorgegebene Funktion von T_2 ist, so ist (7) eine Bestimmungsgleichung für T_2; Einsetzen dieses Optimalwertes von T_2 in (5) liefert die Leistung N_{2M}, die die Maschine M aufnehmen muß, um den Maximalwert von η zu erreichen.

Betrachtet man die Sonne als schwarzen Körper von $T_1 = 6000°$ K, das Thermoelement als schwarzen Körper der Temperatur T_2, so ist $N_{12} = C \cdot T_1^4$, $N_{21} = C \cdot T_2^4$ (C enthält eine Geometriekonstante und die Stefan-Boltzmann-Konstante σ). Gl. (7) liefert damit eine Gleichung 5. Grades, die für $T_1 \gg T_3$ in guter Näherung gelöst wird durch

$$T_2 = 2^{-2/5}\, T_3^{1/5}\, T_1^{4/5},$$

das gibt für $T_1 = 6000°$ K, $T_3 = 300°$ K: $T_2 = 2500°$ K; hiermit würde $\eta \approx 85\,\%$. Diese Temperatur läßt sich natürlich im praktischen Betrieb eines Thermoelements nicht entfernt erreichen. Die Rechnung zeigt demnach nur, wie weit man beim Betrieb eines Thermoelements von der prinzipiellen Grenze entfernt ist, die durch den 2. Hauptsatz gegeben ist. Es ist daher aussichtsreich, zur Umwandlung von Strahlung einen anderen Weg zu beschreiten, etwa durch Benutzung eines Photoelements.

Auch der Wirkungsgrad eines Photoelements darf nicht höher sein als der der idealen Carnot-Maschine. Damit ist zunächst eine obere Grenze für die Wirksamkeit festgelegt. Wenn dieser ideale Wirkungsgrad auch nur annähernd erreicht werden soll, so ist dazu nötig, daß in dem Halbleiter durch die Bestrahlung eine Temperatur erzeugt wird, die der Temperatur der heißen Lötstelle an dem gedachten, unter optimalen Bedingungen arbeitenden Thermoelement nahekommt. Allerdings genügt es, daß die *Elektronenverteilung* im Halbleiter dieser Temperatur entspricht, da die Elektronenkonzentration für die photoelektrische Spannung verantwortlich ist. Das Halbleiter*gitter* kann auf Zimmertemperatur bleiben.

Für den so gekennzeichneten photoelektrischen Prozeß bedeutet also ϑ die maßgebende Temperatur. Der 2. Hauptsatz sagt dann aus, daß der Wirkungsgrad nicht besser sein darf als der eines gedachten idealen Thermoelements, dessen heiße Lötstelle sich auf der Temperatur ϑ befindet. Im Bilde der Fig. 2 ist der Körper „*2*" jetzt das Elektronengas im Halbleiter; daß ϑ ohne weiteres weit über der Zimmertemperatur liegen kann, begründet den besseren Wirkungsgrad eines Photoelements. Für diesen hohen Wirkungsgrad ist letzten Endes die geringe Wechselwirkung zwischen Elektronen und Halbleitergitter verantwortlich, denn sie bedeutet eine gute Isolation zwischen dem „Körper *2*" und der auf Zimmertemperatur befindlichen Umgebung.

Diese Wechselwirkung hat allerdings besondere Charakteristika, die einer näheren Betrachtung bedürfen. Wird einem Elektron durch ein Strahlungsquant soviel Energie zugeführt, daß es aus dem Grundband in das Leitungsband gehoben wird, so wird die entstehende Lücke durch ein Elektron aus höheren Termen des Valenzbandes besetzt. Anders ausgedrückt: das entstehende Loch diffundiert auf der Energieskala an den Rand des Valenzbandes. Ebenso wird das Elektron im allgemeinen

zunächst auf einen höheren Term im Leitungsband gehoben werden, aber durch Zusammenstöße mit dem Gitter sehr bald soviel Energie verlieren, daß es an den unteren Rand des Leitungsbandes gelangt. Nur die Rekombination zwischen den Elektronen und dem Loch erfolgt träge. Unabhängig davon, welche Energie das ankommende Lichtquant besaß, wird nur der Energiebetrag des Bandabstandes in dem Sinne nutzbar bleiben, daß er erst nach langer Zeit bzw. mit geringer Wechselwirkung an das Gitter übertragen wird. Der Überschuß geht sehr kurzzeitig, d.h. mit hoher Wechselwirkung als „Kurzschluß" N_{23} an das Gitter verloren.

Von jedem Quant $h\nu$ wird also nur ein Bruchteil, nämlich $\Delta E = h\nu_{gr}$ für die reversible Umwandlung zur Verfügung stehen. Von der Strahlung eines schwarzen Körpers mit der spektralen Energieverteilung $E_\lambda d\lambda$ bleibt also bestenfalls eine Leistung

$$N = \int_0^{\lambda_{gr}} \frac{\lambda}{\lambda_{gr}} E_\lambda \, d\lambda$$

übrig. Mit dem Planckschen Strahlungsgesetz findet man ein Maximum für N, wenn

$$\frac{c_2}{\lambda_{gr} T} \approx 2{,}16$$

ist, d.h. für $T = 6000°$ K wird $\lambda_{gr} \approx 1{,}11\ \mu$. Bei dieser optimalen Grenzwellenlänge ist $N \approx 47\%$ der Gesamtstrahlung.

Um diesen Wirkungsgrad von 47% zu erreichen, müßte aber die dem Bandabstand entsprechende Energie vollständig zur elektrischen Energieerzeugung benutzt werden, d.h. alle Elektronen und Löcher müßten über den äußeren Stromkreis des Photoelements rekombinieren. In Konkurrenz mit diesem Prozeß ist aber im realen Halbleiter die direkte Rekombination zwischen Elektronen und Löchern zu berücksichtigen, gleichgültig, ob durch strahlenden oder strahlungslosen Übergang. Die strahlenden Übergänge müssen mit endlicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Wenn ihre Wahrscheinlichkeit Null wäre, wäre auch die Paarbildung durch Absorption, also gerade der ausgenutzte photoelektrische Effekt, mit der Wahrscheinlichkeit Null behaftet. Die strahlungslosen Übergänge bedeuten die immer noch vorhandene Wechselwirkung mit dem Gitter, auch hinsichtlich des Energiebetrages, der dem Bandabstand entspricht. Die Rekombinationen entsprechen also den Übergängen N_{21} und N_{23} in Fig. 2.

Auch dieser Prozeß der Energieumwandlung kann also nach dem Schema der Fig. 2 behandelt werden. Das Problem, N möglichst groß zu machen, bedeutet ein Anpassungsproblem: man hat es durch passende Wahl der Maschine im Photoelementkreis, etwa durch Wahl ihres

inneren Widerstandes, in der Hand, das Verhältnis der beiden Leistungen $N_{21}+N_{23}$ und N_{2M} zu variieren.

Für den Fall des Photoelements hat man nun eine Annahme über die Abhängigkeit der Verluste N_{21} und N_{23} von der Verteilungstemperatur ϑ zu machen. Während die bisherigen Formeln auf rein thermodynamischen Überlegungen beruhen und daher allgemeingültig sind, muß jetzt eine Annahme über die Art des Rekombinationsprozesses eingeführt werden, und insoweit wird das Folgende modellabhängig. Wenn es sich darum handelt, den günstigsten möglichen Wirkungsgrad eines Photoelements zu ermitteln, so wird man den günstigsten denkbaren Fall ansetzen, also eine unmittelbare Rekombination zwischen den beiden Bändern ohne Mithilfe irgendwelcher Störstellen, die die Rekombination nur beschleunigen, d.h. N_{23} vergrößern würden. Phänomenologisch pflegt man die Erzeugung und Rekombination von Elektron-Loch-Paaren durch eine Gleichung des folgenden Typus zu beschreiben:

$$\frac{dn}{dt}=\alpha-\beta p n.$$

α ist die Zahl der Paarerzeugungs-, $\beta p n$ die der Rekombinationsprozesse je Volumen- und Zeiteinheit. Zwischen α und β besteht im stationären Zustand (d.h. $dn/dt=0$, $p=p_0$, $n=n_0$) die Beziehung[3]

$$\frac{\alpha}{\beta}=p_0 n_0=N_L N_V \exp(-\Delta E/kT)=n_i^2 \tag{8}$$

Die Rekombination folgt bei kräftigen Abweichungen vom stationären Zustand einem bimolekularen Gesetz, das für kleine Abweichungen in ein Exponentialgesetz übergeht mit einer Zeitkonstanten, die im Falle der Eigenleitung ($p_0=n_0=n_i$)

$$\tau_i=\frac{1}{2\sqrt{\alpha\beta}} \tag{9}$$

ist. (8) und (9) gestatten es, nach Belieben α und β durch n_i und τ_i auszudrücken.

Durch die Einstrahlung wird die Konzentration der Elektronen und Löcher vergrößert auf die Werte p und n; mit ihnen definieren wir die Verteilungstemperatur ϑ nach Gl. (2). Im bestrahlten Zustand erfolgen dann zusätzlich je Zeit- und Volumeneinheit

$$\beta(pn-p_0 n_0)=\frac{n_i}{2\tau_i}\left\{\exp\left[\frac{\Delta E}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{\vartheta}\right)\right]-1\right\}. \tag{10}$$

Rekombinationen; dabei ist auf der rechten Seite außer Gl. (2) auch Gl. (8) und (9) benutzt. Jede Rekombination bedeutet den Verlust eines

[3] SPENKE: loc. cit., S. 293.

Energiebetrages ΔE; damit wird

$$N_{21} + N_{23} = \frac{n_i}{2\tau_i} V \cdot \Delta E \left\{ \exp\left[\frac{\Delta E}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\vartheta}\right)\right] - 1 \right\}. \tag{11}$$

V ist das Volumen der wirksamen Sperrschicht.

Um das allgemeine Schema der Gl. (7) anwenden zu können, braucht man noch eine Annahme über die Leistung $N_{2M}(\vartheta)$, die der Maschine M bei gegebener Verteilungstemperatur ϑ zugeführt wird. Diese hängt offenbar zusammen mit der Größe der Thermokraft oder [nach Gl. (3)] auch des Peltier-Koeffizienten. Da wir uns für die theoretische Grenze

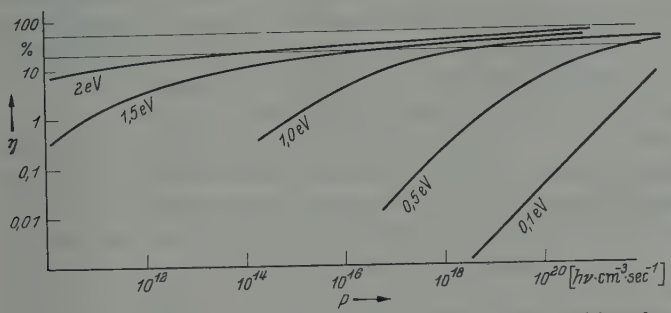


Fig. 3. Wirkungsgrad eines Photoelements für eingestrahlte Quanten, die dem Bandabstand entsprechen, für verschiedene Bandabstände. Die Ordinaten 20 und 50% sind ausgezogen

interessieren, können wir den größten überhaupt möglichen Wert einsetzen; dieser ist

$$\pi = \frac{\Delta E}{\varepsilon}; \tag{12}$$

dabei ist ε die Elementarladung. (12) entspricht dem Falle, daß jedes Elektron beim Passieren der Sperrschicht seine Energie um den vollen Bandabstand ändert.

Geht man mit Gl. (11) und (12) in das Schema von Gl. (7) ein, so erhält man transzendente Gleichungen, die nicht in geschlossener Form lösbar sind. Numerisch läßt sich aber der maximal erreichbare Wirkungsgrad bestimmen. In Fig. 3 ist das Ergebnis einer numerischen Berechnung aufgetragen. Auf der Abszisse ist die Zahl der pro Sekunde auf das Photoelement auftreffenden Quanten, auf der Ordinate der Wirkungsgrad $\eta = N/N_{12}$ aufgetragen. Parameter ist der Bandabstand ΔE. Es zeigt sich, daß der Wirkungsgrad von der einfallenden Leistung abhängig wird. Es ist also günstig, bei der Ausnützung der Sonnenenergie die Strahlung durch optische Mittel zu konzentrieren. Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der einfallenden Leistung ist aber umso geringer, je größer der Bandabstand ist. Ganz allgemein ist η umso günstiger, je größer ΔE ist. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß in den Berechnungen zu Fig. 3 eine Annahme über die Größe τ_i (Lebensdauer)

gemacht werden mußte. Sie ist für alle Kurven gleichmäßig zu 10^{-4} sec angenommen. Bei höheren Lebensdauern würde der Wirkungsgrad günstiger; die Kurven der Fig. 3 werden mit wachsendem τ_i mit sich parallel nach links verschoben. Wie Fig. 3 zeigt, bewegen sich die erreichbaren Wirkungsgrade bei vernünftigen Dichten der Strahlungsleistung in der Gegend von 35%. Dazu müßte aber die gesamte Energie gerade in Quanten der Energie ΔE zur Verfügung stehen, da in der nicht näher ausgeführten Rechnung $P = N_{12}/\Delta E$ gesetzt wurde. Bei schwarzer Strahlung stehen, wie oben gezeigt wurde, höchstens 47% der Strahlung in dieser Form zur Verfügung. Damit wäre im ganzen kein höherer Wirkungsgrad als etwa 16% zu erwarten. Man muß dabei berücksichtigen, daß in diesen Überlegungen noch keine Verluste durch Reflexion an der Photoelementoberfläche und dergleichen eingerechnet sind. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kommt der experimentell erreichte Wert von 11%[4] dem theoretischen Wert bereits erstaunlich nahe, und wesentlich bessere Ausbeuten werden sich nicht erreichen lassen.

Bemerkenswert ist, daß die besten experimentellen Ergebnisse mit Si und $A_{III}B_{V}$-Halbleitern erzielt wurden, die ähnlichen Bandabstand haben. Dieser Bandabstand entspricht gerade demjenigen, bei dem die ausnutzbare Energie ihr Maximum von 47% erreicht. Da der zweite maßgebende Faktor, der Wirkungsgrad im Halbleiter, mit steigendem Bandabstand zunimmt, wird man den günstigsten Wirkungsgrad bei einem etwas oberhalb 1,12 eV liegenden Bandabstand erwarten.

3. *p, n*-barrier als Gleichrichter

Faßt man die *p,n*-barrier in der oben dargestellten Weise als „Lötstelle" einer Thermokombination auf, so kann man auch das Verhalten bei Anlegen einer Spannung durch das Verhalten einer Thermokombination beschreiben. Der Stromfluß hat dann einen „Peltier-Effekt" zur Folge, durch den der Lötstelle Energie je nach der Stromrichtung zugeführt oder entzogen wird. Bei Energiezufuhr wird die Verteilungstemperatur ϑ vergrößert; das führt zu einer Erhöhung der Rekombinationen zwischen Elektronen und Löchern. Als Folge davon tritt eine Strahlung auf, die beim Germanium von Aigrin[5] experimentell gefunden wurde. Durch die vermehrten Rekombinationen wird die Erhöhung der Verteilungstemperatur in engen Grenzen gehalten.

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn man die Stromrichtung umkehrt: jetzt wird der Lötstelle Energie entzogen und die Verteilungstemperatur sinkt. Damit sinken die Rekombinationen ab. Die Erzeugungsrate an Elektron-Loch-Paaren ist aber begrenzt, so daß die Ver-

[4] WIESNER, R.: In: Halbleiterprobleme, hrsg. von W. SCHOTTKY, Bd. III, S. 72. Braunschweig 1956.

[5] AIGRIN, P.: Physica, Haag **20**, 1010 (1954).

minderung der Verteilungstemperatur beliebig weitergeht, wenn man die Spannung erhöht. Dieses Spiel findet erst ein Ende, wenn die Verteilungstemperatur so tief gesunken ist, daß die auftretende Gegen-Thermospannung des Elektronengases die angelegte Spannung nahezu aufhebt. Der verbleibende kleine Spannungsrest veranlaßt den Stromfluß, der nötig ist, um die konstant bleibende Generationsrate zu kompensieren. Genau das ist aber das Verhalten einer p,n-barrier als Gleichrichter bei Stromfluß in Sperrichtung: es fließt ein konstanter, von der angelegten Spannung praktisch unabhängiger, kleiner Strom.

Nimmt man an, daß in der unmittelbaren Umgebung der p,n-barrier ideale Verhältnisse herrschen, wie sie in Gl. (12) angenommen sind, so wird die differentielle Thermokraft

$$e = \frac{\pi}{T} = \frac{\Delta E}{\varepsilon T};$$

die gesamte Thermospannung wird

$$U_h = \int_T^{\vartheta} \frac{\Delta E}{\varepsilon T} = \frac{\Delta E}{\varepsilon} \ln \frac{\vartheta}{T}. \tag{13}$$

Die von außen an den Gleichrichter angelegte Spannung U ist der Thermospannung entgegengesetzt gleich; in der Sperrschicht stellt sich daher die Verteilungstemperatur

$$\vartheta = T \exp\left(-\frac{\varepsilon U}{\Delta E}\right) \tag{14}$$

ein. Andererseits muß jedes rekombinierende Elektron durch den Strom herangeführt werden; mit der in Gl. (10) angegebenen Zahl der überzähligen Rekombinationsprozesse je Volumeneinheit wird also

$$I = \varepsilon V \frac{n_i}{2\tau_i} \left\{\exp\left[\frac{\Delta E}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\vartheta}\right)\right] - 1\right\} \tag{15}$$

(V = Volumen der Randschichtzone).

Mit Gl. (14) wird daraus

$$I = \varepsilon V \frac{n_i}{2\tau_i} \left\{\exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\left(1 - \exp\frac{\varepsilon U}{\Delta E}\right)\right] - 1\right\}. \tag{16}$$

Für kleine U geht diese Gleichung in die bekannte Gleichrichterformel über:

$$I \doteq I_{sp}\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon U}{kT}\right) - 1\right]. \tag{17}$$

In I_{sp} steckt das Volumen V als eine Größe, die aus den allgemeinen thermodynamischen Überlegungen nicht ermittelt werden kann. Um sie zu bestimmen, müßte die Ausdehnung der Sperrschicht berechnet

werden, was auf eine Wiederholung der bekannten Sperrschichttheorien hinauslaufen würde. Hier sollte nur gezeigt werden, daß der Klammerausdruck aus einer allgemeinen Überlegung abgeleitet werden kann, während die vor der Klammer stehende Konstante I_{sp} vom jeweiligen Modell abhängt.

Es bliebe zu zeigen, daß der aus Gl. (16) folgende Ausdruck für den Sperrstrom

$$I_{sp} = \varepsilon \beta n_i^2 V \tag{18}$$

einen vernünftigen Wert liefert. Hierbei ist wegen des folgenden Vergleichs βn_i^2 statt $n_i/2\tau_i$ geschrieben, was ohne weiteres aus den Gln. (8) und (9) folgt. Wir vergleichen (18) mit dem Ausdruck, den SHOCKLEY für die Randschicht mit verschwindender Rekombination findet:

$$I_{sp} = \varepsilon q \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right) \text{ [6]}. \tag{19}$$

Nun ist mit $L_n = \sqrt{D_n/\beta p_p}$ [7]:

$$\frac{D_n n_p}{L_n} = L_n \beta p_p n_p = L_n \beta n_i^2$$

und analog

$$\frac{D_p p_n}{L_p} = L_p \beta n_i^2 .$$

Damit folgt aus (19):

$$I_{sp} = \varepsilon \beta n_i^2 (L_n + L_p) q . \tag{20}$$

Wie der Vergleich zwischen (18) und (20) zeigt, erscheint also als wirksames Volumen V gerade eine Halbleiterschicht von einer Dicke, die gegeben ist durch die Summe der beiden Diffusionslängen der Minoritätsträger.

Qualitativ übersieht man nach diesen Überlegungen auch sofort das Verhalten einer Gleichrichterschicht bei Belichtung: die Belichtung erzeugt eine Erhöhung der Verteilungstemperatur, die der Erniedrigung durch den Peltier-Effekt entgegenwirkt. Der Stromfluß wird also soweit vergrößert, daß der Peltier-Effekt zusätzlich die Energiezufuhr durch Bestrahlung aufhebt, im übrigen aber ist die Charakteristik des Gleichrichters im wesentlichen nur parallel zur Stromachse verschoben.

---

[6] Siehe z. B. SPENKE: loc. cit., S. 100, Gl. (IV, 8.15), mit dem Halbleiterquerschnitt q multipliziert, um von Stromdichte auf Strom umzurechnen.

[7] SPENKE: loc. cit., S. 97, Gl. (IV 8.04); unser β heißt dort r.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 391—401 (1957)

From the Henry Salvatori Laboratory of Geophysics, Stanford University, California

Radiation magnetization

By

C. H. Becker

With 6 Figures in the text

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

Radiation magnetization represents a new electron induction effect within ferrites resulting in real permanent magnetization, dynamically induced and detected by means of microwaves.

Strahlungsmagnetisierung kennzeichnet einen neuen Effekt der Elektronenanregung (electron induction) innerhalb von Ferriten. Strahlungsmagnetisierung ist eine reelle permanente Magnetisierung, die von Mikrowellen dynamisch induziert und gemessen wird.

Introduction

Resonance phenonema between precessing nuclei or electrons and periodic electromagnetic fields of the effective Larmor Frequency have been observed during the last twenty years[1-6]. Nuclear induction and electron induction as described so far occur as resonance absorption, periodic magnetic induction or demagnetization.

The recently discovered electron induction within ferromagnetic material, particularly ferrites, results also in a real and permanent magnetization, called radiation magnetization. The dynamic magnetization occurs near resonance when the microwave approaches the natural precession frequency. It is transverse to the static magnetic field (B_0) (which produces the initial electron precession) and the magnetic field vector of the applied periodic magnetic microwave field (H). Radiation magnetization (determined by Faraday's induction law) is equivalent to a static magnetization produced from a direct current (determined by Amperes law).

---

[1] Rabi, J.: Phys. Rev. **51**, 652 (1937).
[2] Zavoisky, E.: J. Physics USSR. **9**, 211 (1945).
[3] Bloch, F.: Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
[4] Purcell, Turrey and Puond: Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
[5] Griffith, J.H.E.: Nature, Lond. **158**, 670 (1946).
[6] Bloembergen, N., and S. Wang: Phys. Rev. **93**, 72 (1953).

A. Theory of radiation magnetization*

The following theory is based on special assumptions in order to simplify the calculations**. Radiation magnetization is discussed for ferrites with very low damping (2α). A gyromagnetic factor (g) equal to 2 is assumed as for free electrons, in accordance with the experimental data for the used ferrites. The ferrites are considered to be isotropic. Geometrical demagnetization is neglected by using proper arrangements of ferrites and magnetic fields. Particularly it is assumed that the ferrite has a remanent magnetization almost equivalent to the saturation magnetization (square-loop $B-H$ curve). Furthermore, it is assumed that radiation magnetization shall be induced along a closed magnetic loop. This circular loop makes radiation magnetization stay permanently as the remanent magnetization. Thus the angular natural precession frequency of the effected electron in the ferrite molecule appears to be equal to the angular Larmor frequency (ω_0):

$$\overline{\omega}_0 = -\left(\frac{g}{2}\right)\left(\frac{e}{m}\right)\overline{B}_0 = -\left(\frac{e}{m}\right)\overline{B}_0. \tag{1}$$

(e) equals the electron charge, (m) equals the electron mass, and (B_0) equals the magnetic flux density of the applied steady magnetic field. For example, a magnetic flux density of 1000 (Gauss) corresponds to a natural precession frequency of 2800 (megacycles). The precessing electrons are considered to interlock in "domains", showing a linear Bloch damping (2α) and permitting the calculation of the induction for a single spinning electron. Quantum mechanics are restricted to a semi-classical representation.

In a static magnetic field of flux density ($\overline{B}_0$) the magnetic moment ($\overline{m}$) of the spinning electron obtains a static magnetization energy (Um) which causes electron precession around the steady magnetic field:

$$Um = -\overline{m}\cdot\overline{B}_0 = -2\sqrt{s(s+1)}\,|\overline{m}_B|\cdot|\overline{B}_0|\cos\delta. \tag{2}$$

(s) equals the spin ($\frac{1}{2}$) of the electron, (m_β) equals BOHR's elementary magnetic moment (equal to $\frac{1}{2}\,(e/m)\,\hbar$), and ($\delta$) represents the precession angle. The magnetization energy must be quantized according to:

$$2\,Um = \hbar\,\omega_0 \tag{3}$$

with ($\hbar$) equal to $\frac{1}{2\pi}\times$ PLANCKS constant and (ω_0) equal to LARMORS angular frequency. Thus the precession angle is determined as approximately 60° (see Fig. 1).

---

* The mks system is used throughout this paper.

** A rigorous theory needs more quantitative experimental data as they are available so far for the new effect.

The magnetic moment in the direction of the static magnetic field (B_0) is equal to BOHR's elementary magnetic moment (m_B), approximately equal to half of the precessing magnetic moment.

Magnetic moment ($\overline{m}$) and angular momentum (J) of the spinning electron are related through the classical relation:

$$\overline{m} = -\left(\frac{g}{2}\right)\left(\frac{e}{m}\right)\overline{J} = -\left(\frac{e}{m}\right)\overline{J}. \tag{4}$$

We assume a linearly polarized periodic magnetic field ($\overline{H}$) of angular microwave frequency (ω) to be applied to the precessing electrons within the ferrite material. The periodic field may extend in the y-direction, transverse to the steady magnetic field ($\overline{B}_0$) which may be applied in the z-direction. Both magnetic fields induce torques ($\overline{T}$) to the electron according to:

$$T = [\overline{m} \times \overline{B}]. \tag{5}$$

NEWTON's second law of dynamics specifies that these torques are equal to a change of the angular momentum ($\overline{J}$) of the spinning electron:

$$\frac{d\overline{J}}{dt} = [\overline{m} \times \overline{B}] \tag{6}$$

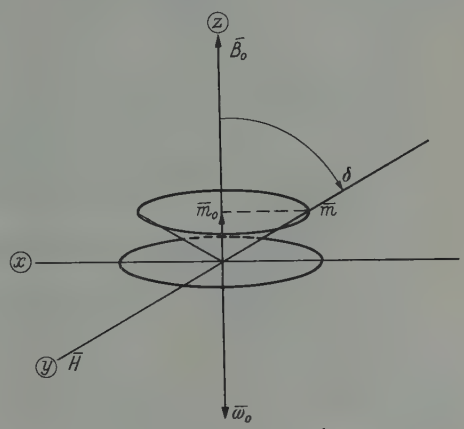


Fig. 1. Electron precession

which because of (4) represent a change of the magnetic moment ($\overline{m}$) of the electron:

$$\frac{d\overline{m}}{dt} = -\left(\frac{e}{m}\right)[\overline{m} \times \overline{B}]. \tag{7}$$

The change of the magnetic moment is related to the linear damping (2α). We finally obtain the well known phenomenological equation of electron induction[7]:

$$\frac{dm_{x,y,z}}{dt} = -\left(\frac{e}{m}\right)[\overline{m}_{x,y,z} \times \overline{B}_{y,z}] - 2\alpha\, m_{x,y,z}. \tag{8}$$

Because of the initial orientation of the magnetic fields, we obtain the components equations of (8):

$$\frac{dm_x}{dt} + 2\alpha\, m_x = -\left(\frac{e}{m}\right)\{m_y B_z - m_z B_y\}, \tag{9}$$

$$\frac{dm_y}{dt} + 2\alpha\, m_y = -\left(\frac{e}{m}\right)\{0 - m_x B_z\}, \tag{10}$$

$$\frac{dm_z}{dt} + 2\alpha\, m_z = -\left(\frac{e}{m}\right)\{m_x \beta_y - 0\} \tag{11}$$

[7] YOUNG, J.A., and E.A. UEHLING: Phys. Rev. **94**, 544 (1954).

with the components (m_x, m_y, m_z) of the magnetic moments of the electron in the $x \cdot y \cdot z$ direction. Introducing the various components of (B) we arrive at the final set of differential equations:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dm_x}{dt} + 2\alpha m_x = -\left(\frac{e}{m}\right)\{m_y e^{i\omega t}\overline{B}_0 - \overline{m}_0 b y e^{i\omega t} + \overline{\overline{m}}_z b y e^{i\omega t} - \\ - (m_z e^{i\omega t} \times b y e^{i\omega t})\},\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\frac{dm_y}{dt} + 2\alpha m_y = -\left(\frac{e}{m}\right)\{-m_x e^{i\omega t}\overline{B}_0\}, \tag{13}$$

$$\frac{dm_z}{dt} + 2\alpha m_z = -\left(\frac{e}{m}\right)\{-\overline{m}_x b y e^{i\omega t} - (m_x'' \times e^{i\omega t} \times b y e^{i\omega t})\} \tag{14}$$

where: $b y$ = amplitude of the periodic magnetic field,

m_x = component of magnetic moment in the x-direction,

m_y = component of magnetic moment in the y-direction,

m_z = component of magnetic moment in the z-direction,

m_x'' = imaginary component of complex magnetic moment $(\overline{m}_x^*)$ in the x-direction,

$\overline{m}_0$ = static magnetic moment in the z-direction, produced from steady magnetic field (B_0),

$\overline{m}_x$ = unidirectional component of induced magnetization in the x-direction,

$\overline{\overline{m}}_z$ = unidirectional component of induced demagnetization in the z-direction.

The solution of those differential equations leads to three groups of integrals:

1. absorption and dispersion;
2. demagnetization in the direction of the applied steady magnetic field;
3. radiation magnetization in the direction perpendicular to both steady and periodic magnetic fields.

1. Absorption and Dispersion

Absorption and dispersion in connection with electron induction have been discussed earlier[8–13]. They result in a complex permeability (μ^*) and a complex magnetization $(\overline{m}^*)$. Taking advantage of the limiting assumptions above, the permeability tensor (μ_{ik}) reduces to:

$$\mu^* = \mu - i\mu'' \tag{15}$$

[8] FRENKEL, J.: J. Physics USSR. **9**, 299 (1945).
[9] POLDER, D.: Phil. Mag. **40**, 99 (1949).
[10] HIPPEL, A. VON: Dielectrics and Waves (1954).
[11] HOGAN, C.L.: Proc. I. R. E. **44**, 1348 (1956).
[12] BLOEMBERGEN, N.: Proc. I. R. E. **44**, 1259 (1956).
[13] KITTEL, C.: Solid State Physics. 1956.

and the complex magnetic moment ($\overline{m}^*$) obtains the first group of complementary steady state solutions periodic in (ω):

$$\overline{m}_x^* = -\left\{\frac{(i\omega + 2\alpha)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\, 2\alpha}\right\}\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y\, e^{i\omega t}, \tag{16}$$

$$\overline{m}_y^* = +\left\{\frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\, 2\alpha}\right\}\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y\, e^{i\omega t}. \tag{17}$$

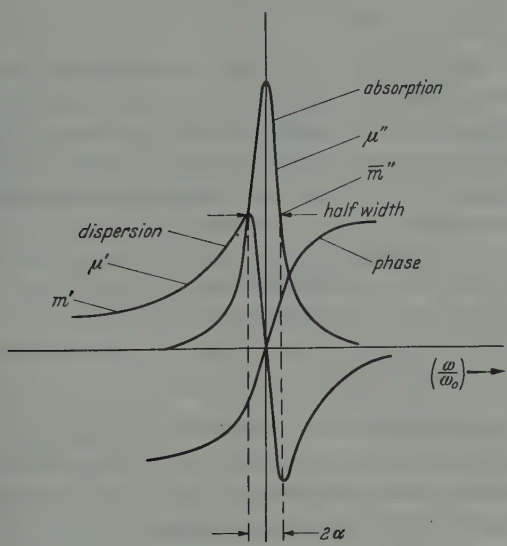


Fig. 2. Absorption and dispersion

Introducing the allowed approximation for small damping (2α):

$$\left.\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega_0 - \omega \\ \omega_0 &\simeq \omega \\ (\omega - \omega^2) &= 2\Delta\omega\,\omega_0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

We obtain the frequency dependence of absorption and dispersion (see Fig. 2):

Dispersion:

$$m_x'' = -\frac{1}{2}\, i\left(\frac{\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + \alpha^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y \cdot e^{i\omega t}, \tag{19}$$

$$m_y' = +\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2 + \alpha^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y \cdot e^{i\omega t}. \tag{20}$$

Absorption:

$$m_x' = -\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{(\Delta\omega)^2 + \alpha^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y \cdot e^{i\omega t}, \tag{21}$$

$$m_y'' = -\frac{1}{2}\, i\left(\frac{\alpha}{(\Delta\omega)^2 + \alpha^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y \cdot e^{i\omega t}. \tag{22}$$

2. Demagnetization

A demagnetization $(\overline{m}_z)$ in the direction of the steady magnetic field is connected with electron induction. This fact follows from the bi-periodic cross product $(m''_x\, e^{i\omega t} \times b\, y\, e^{i\omega t})$ of differential equation (14). It represents another complementary solution of the differential equations of electron induction. In an approximate form we obtain:

$$m_z = -\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{(\Delta\omega)^2+\alpha^2}\right)\frac{1}{2}\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y + \frac{1}{2}\left(\frac{2\alpha}{9\,\omega^2}\right)\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y\, e^{i\,2\omega t}. \quad (23)$$

This solution contains a unidirectional demagnetization term $(\overline{m}_z)$ and a double frequency term. Neglecting the double frequency term which was recently observed by AYRES, VARTANIAN and MELCHIOR[14], we recognize that $(\overline{m}_z)$ is proportional to the imaginary component (m'') of the complex magnetic moment (m^*). Hence, the demagnetization $(\overline{m}_z)$ appears as a dissipative effect proportional to the absorption (m''). This quantity reaches a maximum value equal to the amount of the static magnetization $(\overline{m}_0)$[6] in opposite direction and exactly at resonance for a periodic magnetic field amplitude $(b\,y)$:

$$b\,y = 2\left(\frac{e}{m}\right) 2\alpha \left[\frac{\text{Weber}}{\text{Meter}^2}\right]. \quad (24)$$

Equation (24) represents the quantum condition for the microwave field. The combined solutions (21), (22) and (23) produce that the precessing magnetic moment of the electron "fans out" towards the x, y-plane[11, 15]. At resonance and after the relaxation time (τ), equal to $(1/2\alpha)$, the magnetic moment precesses only in the x, y-plane, while the demagnetization $(\overline{m}_z)$ compensates the steady magnetization $(\overline{m}_0)$ to zero (see Fig. 1):

$$|\overline{m}_{z_{\max}}| = -|\overline{m}_0|. \quad (25)$$

3. Radiation Magnetization

Radiation magnetization results from the bi-periodic cross product $(m_z e^{i\omega t} \times b\, y\, e^{i\omega t})$ of the differential equation (12). The solution represents the third complementary integral of the differential equation of electron induction. Its origin is a nutation of the resonance orbit of the magnetic moment in the x, y-plane of the precessing electron. This nutation is due to the deviation of the 90° phase-lag[11] at resonance between the precessing magnetic moment and the positive circularly polarized component of the periodic magnetic field. Assuming we start with the steady state situation at resonance after time (τ), we recognize

[14] AYRES, W. P., P. H. VARTANIAN and J. L. MELCHIOR: J. Appl. Phys. **27**, 188 (1956).

[15] HAHN, E. J.: Phys. Rev. **80**, 580 (1950).

from the dispersion curve (Fig. 2), that at resonance the lag between magnetic moment and the positively rotating magnetic microwave field is exactly 90°. If we detune the microwave frequency about the amount $(\Delta\omega)$ against the resonance frequency, a variation of the precessing magnetic moment occurs due to the varying phase-lag. The variation of the precessing magnetic moment results according to NEWTON's second law in a torque. This torque finally produces a periodic magnetization $(m_z e^{i\omega t})$ in the z-direction proportional to $\left(\frac{\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2+\alpha^2}\right)$, accompanied by the dispersive (m'_x, m'_y) components already discussed.

Thus, the component $(m_z e^{i\omega t})$ represents one component of the biperiodic cross product in the x-direction, producing a steady magnetization $(\overline{m}_x)$ in the x-direction together with another frequency doubling term. Neglecting the second harmonic component, we obtain:

$$\overline{m}_x = \int_0^\tau \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2+\alpha^2}\right)\frac{1}{2}\left(\frac{e}{m}\right) m_0\, b\, y\, dt. \tag{26}$$

The real magnetization $(\overline{m}_x)$ also appears in the third differential equation (14) as a term $\overline{m}_x \cdot b\, y\, e^{i\omega t}$, depending on $\left(\frac{\Delta\omega}{(\Delta\omega)^2+\alpha^2}\right)$. This result represents some form of a feedback interaction within the relaxation time (τ). For simplicity the correlated effect of $(\Delta\omega)$ upon $(\overline{m}_z)$ is neglected at the moment, similar to the calculations to derive $(\overline{m}_z)$.

Equation (26) has two maxima for $(\Delta\omega = \pm\alpha)$. If also the quantum condition (24) for the microwave amplitude $(b\, y)$ is fulfilled those maxima obtain the values:

$$\overline{m}_{x_{\max}} = \pm\tfrac{1}{2}|\overline{m}| = \pm|m_0|. \tag{27}$$

Hence, equations (26) and (27) describe radiation magnetization as a dynamically induced and quantized real magnetization or magnetic storage. Radiation magnetization occurs near resonance transverse to both the steady and periodic magnetic fields. Radiation magnetization $(\overline{m}_x)$ is proportional to the dispersion (m') of the precessing electron.

From a gyromagnetic standpoint, the new effect is very similar to the deviation of a gyro-compass[16], resulting from a periodic perturbation. The nutation has the periodicity (ω_n):

$$\omega_n = \frac{\overline{J}}{\Theta} \tag{28}$$

with (Θ) equal to the inertia moment of the electron.

[16] GRAMMEL, R.: Der Kreisel. 1950.

With:

$$\Theta = m r^2 \tag{29}$$

a parameter (r^2) follows from quantum theory:

$$r^2 = \left(\frac{\hbar}{2m}\right)\frac{1}{\omega_0} \tag{30}$$

which results in the characteristic relation:

$$\omega_n = \omega_0. \tag{31}$$

Hence, the nutation of the precession orbit occurs with the precession frequency (ω_0). Therefore, it appears from an observer at rest as an inclination of that orbit around the y-axis of the periodic magnetic field proportional to $\left(\frac{\Delta\omega}{\Delta\omega^2 + \alpha^2}\right)$ (see Fig. 3). If the detuning ($\Delta\omega$) of the microwave frequency is equal to ($\pm\alpha$), after time (τ) the precession orbit will be inclined by ($\pm\delta$) against the resonance orbit. The angle ($\pm\delta$) has to be quantized as quantum theory requires for a real magnetization. If finally the periodic and the static magnetic fields are cut off, radiation magnetisation still remains, running a precession cone around the x-axis, equivalent to a static magnetization in that direction. Closed loop dynamic magnetization and a square loop magnetization curve are the experimental conditions which fulfill the permanent maintenance of that dynamically induced magnetization.

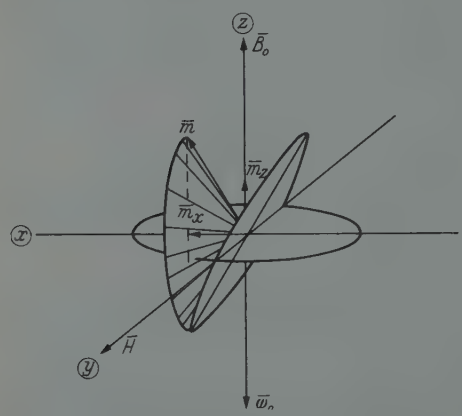


Fig. 3. Strahlungsmagnetisierung—Radiation magnetization

B. Radio-magnetic experiments*

Radio-magnetic experiments employed coaxial conducted microwaves to create periodic magnetic fields. Circular conductor loops were used, surrounding or touching small ferrite toroids. The advantage of radio-magnetic ferrite interaction with circular or linear microwave conductors is characterized by the occurrence of an extremely small effective damping factor (2α) of the ferrite. This behaviour is of two

* The experiments described were accomplished by the author during 1956 at the General Electric Microwave Laboratory at Stanford, California.

origins (1) the coupling factor[17] between microwaves and ferrite material, and (2) the attenuation factor (α_m) of the complex propagation factor (γ) of the microwaves:

$$\gamma = i\omega\sqrt{\varepsilon^* \mu^*} = \alpha_m + i\beta_m{}^{10}. \tag{32}$$

The microwave conductors have been excited from TE_{10} wave guides through conventional coax-wave guide adapters. The microwave frequencies used during these experiments have been in the x-band region, and of the order of 8250 (megacycles).

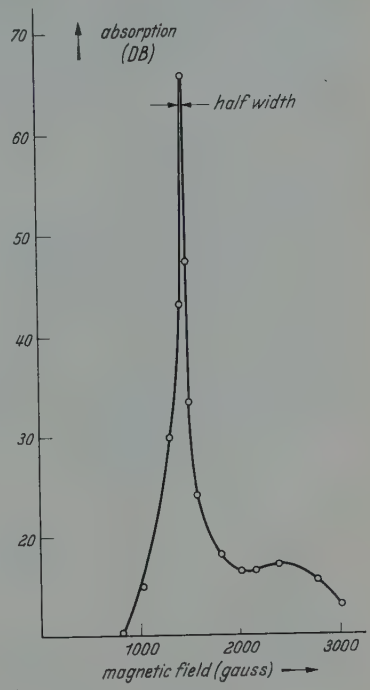


Fig. 4. Ferromagnetic resonance curve (Ferramic G)

1. Detection of Radiation Magnetization

Induced radiation magnetization was detected by ferromagnetic resonance absorption measurements, measured by means of microwave reflections. The reflected microwaves were picked up by means of a 3-DB directional coupler from a wave guide. The end of the wave guide was at the coax adapter which carried conductor and ferrite. The output of a crystal at the end of the directional coupler was measured with a bolometer amplifier or shown on an oscilloscope after the necessary amplification. The microwave circuits were tuned with an $E-H$ tuner inserted in the wave guide.

An example for a resonance curve is shown in Fig. 4, obtained with a circular conductor surrounding a ferramic-G toroid. The resonance curve shows a width corresponding to a damping factor (2α) of 10^{+6} [second^{-1}] or a relaxation time (τ) of 1 microsecond. The high signal to noise ratio of 56 DB follows from the small damping of the ferrite. Corresponding measurements of the same ferrite material in the conventional open field method[13] showed only a damping factor (2α) of 10^{+9} [second^{-1}].

2. Radiation Magnetization and Static Magnetization

In order to verify radiation magnetization as a dynamic real and permanent magnetization, a small ferrite toroid was magnetized

[17] Bloembergen, N., and R.V. Pound: Phys. Rev. **95**, 8 (1954).

alternatively by means of a surrounding microwave conductor or a transverse direct current conductor (see Fig. 5).

The ferrite was a computor type ferrite with an outside diameter of 80 (mils) and a thickness of 20 (mils). The microwave carrying conductor was wrapped approximately 320° around the ferrite toroid. The transverse conductor could carry either direct current for static magnetization or 60 cycles for erasing. Radial steady magnetization (B_0)

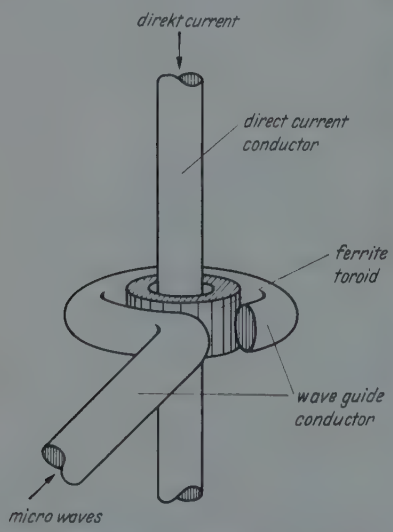


Fig. 5. Arrangement for verification of static and dynamic magnetization identity

Fig. 6. Strahlungsmagnetische Aufzeichnung—Radio-magnetic recording

for dynamic magnetization was produced on a memory base from a Varian magnet. The final result was a circular radiation magnetization induced by the axial microwave fields.

Table 1

Status	Microwave Reflections (Decibel)	Delta Reflections (Decibel)
1. 60 cycles demagnetization (tuning point)	65·5	0
2. Static magnetization from 6 volt battery	29·5	+ 36
3. 60 cycles demagnetization (zero point)	65·5	0
4. Dynamic magnetization from 8250 megacycle microwaves	29·5	+ 36
5. 60 cycles demagnetization (zero point)	65·5	0

The results of one of a series of experiments are shown in the table. We recognize that the static and dynamic magnetization produced the same permanent magnetization which corresponds to a variation of reflections of +36 DB.

3. Radio-Magnetic Storage and Read-out

Radiation magnetization was finally demonstrated in one complete chain of circular radio-magnetic storage and read-out of half microsecond microwave pulses with a repetition rate of 500 per second. Storage and read-out was accomplished with a small circular conductor touching a rotating G. E. ferrite 528—1 disc of 3/4″ diameter.

After previous erasing of this disc, the high power microwaves were applied to the rotating disc for about a tenth of a second, inducing a series of closed magnetic rings in the ferrite. The radio-magnetic storage was detected from the rotating disc by means of a 0·5 milliwatt microwave oscillator. The resulting variations of microwave reflections per revolution of the disc have been recorded from an oscilloscope and are shown in Fig. 6 for three separately repeated read-out oscillographs. In accordance with the theory of radiation magnetization, the microwave read-out was non-destructive and could be repeated indefinitely without any destruction or modification.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 402—416 (1957)

Institut für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Bergakademie Clausthal

Der Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Einkristallen mit Kalziumchloridzusatz*

Von

JÜRGEN BURMEISTER

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 16. Januar 1957)

Es wird der Zusammenhang von elektrischer Leitfähigkeit und plastischer Verformung an KCl-Einkristallen mit verschieden hohen $CaCl_2$-Zusätzen im Temperaturbereich von 230 bis 350° C untersucht.

Dabei treten zwei verschiedene Effekte auf, die von dem Temperaturintervall abhängen, in dem die Untersuchungen durchgeführt werden. Einmal wird ein zur Anfangsverformung proportionaler Leitfähigkeitsanstieg gefunden, an den sich ein von der Größe der Anfangsverformung abhängiger Erholungsprozeß anschließt. Eine Deutung dieser Ergebnisse wird unter Benutzung der Mottschen Theorie der Verfestigung gegeben.

Der zweite Effekt besteht in einer von der Größe der aufgebrachten Kraft abhängigen Leitfähigkeitsabnahme nach einer plastischen Verformung. Unter Benutzung einer Beziehung von AUSTIN und RICKETT läßt sich zeigen, daß der zugrunde liegende Prozeß wahrscheinlich ein Ausscheidungsvorgang ist, an dem Leerstellen und Kalziumionen beteiligt sind.

1. Einleitung

In der Beschreibung der strukturempfindlichen Eigenschaften kristalliner Festkörper hat die „Versetzung"[1] eine besondere Bedeutung gewonnen. Zur Deutung von Bruchvorgängen[2] und der Dehnungs-Spannungskurve[3] hat man die Vorstellung von an Hindernissen aufgelaufenen Versetzungsgruppen herangezogen. Diese Versetzungsgruppen stellen stark gestörte Kristallgebiete dar. Genau wie in Korngrenzen, die ebenfalls als stark gestörte Kristallgebiete aufzufassen sind, unter geeigneten Bedingungen ein größerer Diffusionskoeffizient beobachtet

---

* Auszug aus einer von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Bergakademie Clausthal genehmigten Dissertation.

[1] Ausführliche Darstellungen in: COTTRELL, A. H.: Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford 1953. — SEEGER, A.: Handbuch der Physik, Bd. 7/1. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

[2] STROH, A. N.: Proc. Roy. Soc. Lond. **223**, 404 (1954). — Phil. Mag. **46**, 968 (1955).

[3] MOTT, N. F.: Phil. Mag. **43**, 1151 (1952); **44**, 742 (1953).

wird als im normalen Gitter[4], sollte auch in den Gebieten der aufgelaufenen Versetzungen eine erhöhte Diffusion stattfinden. Da Diffusionsexperimente meist die Anwendung höherer Temperaturen erfordern und bei diesen die Erholungsvorgänge rasch ablaufen, sind solche Versuche schwierig.

Weil in Ionenkristallen Leitfähigkeit und Diffusion mit der Bewegung von Ionen verknüpft sind, und die Leitfähigkeit der Messung einfacher zugänglich ist, sollten sich die oben erwähnten, durch eine plastische Verformung erzeugten Versetzungsgruppen in ihrem Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit nachweisen lassen. Über derartige Versuche an Kaliumchlorid-Einkristallen soll im folgenden berichtet werden. Durch den Zusatz von Kalziumchlorid konnten sowohl die Festigkeitseigenschaften als auch die Leitfähigkeit beeinflußt werden.

Außerdem kann in einem Ionenkristall eine Leitfähigkeitserhöhung infolge Erzeugung von Leerstellen und Zwischengitteratomen durch Wechselwirkung von Versetzungen auftreten. Entsprechende Mechanismen sind von Seitz[5] diskutiert und zur Deutung der Experimente von Gyulai und Hartly[6], in denen bei NaCl-Einkristallen eine Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit nach Belastung gefunden wurde, herangezogen worden. Die Ergebnisse von Gyulai und Hartly wurden durch eine Reihe weiterer Arbeiten bestätigt und in verschiedenen Richtungen erweitert[7–11].

Während der Durchführung vorliegender Untersuchungen erschienen zwei weitere Arbeiten mit einer zu diesen ähnlichen Fragestellung. Johnston[12] untersucht am Silberbromid den Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit im Temperaturbereich von etwa $-24°$ C bis $+30°$ C. Er findet eine zur Stauchung proportionale Leitfähigkeitszunahme, die bei 30° C mit einer Halbwertzeit von etwa 10^5 sec abklingt. Diese Leitfähigkeitszunahme kann nicht durch die Erzeugung von Punktdefekten hervorgerufen worden sein, weil infolge der hohen Beweglichkeit dieser Punktdefekte die Zunahme in 10^{-2} sec auf den halben Wert fallen müßte.

Kanzaki[13] untersucht unter anderem am Silberbromid den Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit und den

---

[4] Claire, A. D. le: Progr. Met. Phys. **4**, 280—295 (1953).
[5] Seitz, F.: Phys. Rev. **80**, 239 (1950). — Adv. Physics **1**, 43 (1952).
[6] Gyulai, Z., u. D. Hartly: Z. Physik **51**, 378 (1928).
[7] Quittner, F.: Z. Physik **68**, 796 (1931).
[8] Kassel, M.: Z. Physik **90**, 287 (1934).
[9] Gyulai, Z.: Z. Physik **96**, 210 (1935).
[10] Gyulai, Z., u. J. Boros: Z. Physik **96**, 355 (1935).
[11] Fishbach, D. B., u. A. S. Nowick: Phys. Rev. **99**, 1333 (1955).
[12] Johnston, W. G.: Phys. Rev. **98**, 1777 (1955).
[13] Kanzaki, H.: J. Phys. Soc. Japan **10**, 663 (1955).

anschließenden Erholungsvorgang im Temperaturbereich von 20 bis 400° C. Während qualitativ Übereinstimmung mit den Johnstonschen Untersuchungen vorliegt, gehen die quantitativen Schlüsse erheblich auseinander. Wegen der knappen Mitteilung von KANZAKI kann diese Diskrepanz nicht geklärt werden.

2. Experimentelle Durchführung

Die Kaliumchlorid-Einkristalle wurden aus der Schmelze in üblicher Weise gezogen. Der Schmelze wurden verschiedene Mengen $CaCl_2$ zu-

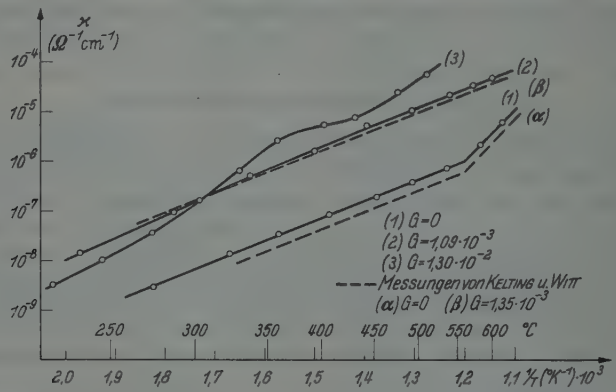


Fig. 1. Leitfähigkeit $\varkappa$ in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem $CaCl_2$-Gehalt G der Schmelze

gesetzt. Sowohl das KCl als auch $CaCl_2$ waren Analysenmaterial. Die Ziehbedingungen wurden denen von KELTING und WITT[14] angepaßt, um deren Ergebnisse über den Zusammenhang des $CaCl_2$-Gehaltes von Schmelze und Kristall benutzen zu können. Den Gehalt G definieren wir als Verhältnis der der Schmelze zugefügten Ca-Ionen zur Zahl der vorhandenen K-Ionen. Der Gehalt der von uns verwendeten Schmelzen betrug

1. $G = 0$
2. $G = 1{,}095 \cdot 10^{-3}$
3. $G = 1{,}304 \cdot 10^{-2}$.

Der aus der Schmelze 3 gezogene Kristall war nur im oberen Teil klar durchsichtig; allein dieser Teil wurde verwendet. Der Zusammenhang von Leitfähigkeit und Temperatur für alle drei Kristalle ist in Fig. 1 dargestellt; in das Diagramm sind vergleichsweise Messungen von KELTING und WITT[14] eingetragen.

Aus dem Kristall wurden Stücke etwa der Abmessungen $4 \times 4 \times 6$ mm herausgespalten und die Elektrodenflächen fein angeschliffen. Anschließend wurden die Kristalle 6 Std bei 650° C getempert und danach

[14] KELTING, H., u. H. WITT: Z. Physik **126**, 46 (1949).

um 1° C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Elektrodenmaterial hat sich das uns von der *Degussa*/Frankfurt a. M. freundlicherweise zur Verfügung gestellte Glanzplatin 244 F sehr gut bewährt.

Kolloidaler Graphit gab, wie einige Kontrollversuche zeigten, vergleichbare Resultate. Dem Platin wurde wegen seiner größeren Temperaturfestigkeit der Vorzug gegeben.

Das elektrische Leitvermögen der Kristalle wurde mit einer Wechselstrombrücke bestimmt, die mit 550 Hz und höchstens 10 V gespeist wurde. Als Indikator diente ein auf 550 Hz abgestimmter Differenzverstärker mit nachgeschaltetem Braunschen Rohr. Zur Eliminierung der Erdkapazitäten fand ein Wagnerscher Hilfskreis Verwendung. Mit dieser Anordnung konnten Widerstände von $10^9\,\Omega$ bis auf 5% genau bestimmt werden. Die zeitliche Konstanz der Brücke war sehr gut, wie durch Vergleichsmessung an einem Kohleschichtwiderstand vom Nennwert $10^8\,\Omega$ gesichert wurde. Die Abweichungen vom Ausgangswert betrugen nach einem ununterbrochenen Brückenbetrieb von 10 Std nur einige Promille und lagen damit innerhalb der Meßgenauigkeit.

Die Kristalle befanden sich in einem Metallblockthermostaten. Die Temperatur im Meßraum konnte auf $\pm 1°$ C konstant gehalten werden. Dieser Temperaturschwankung entsprach eine Schwankung der Leitfähigkeit um $\pm 3\%$, die wesentlich größer als die Meßgenauigkeit war und dadurch nicht die volle Empfindlichkeit der Brücke auszunutzen gestattete.

Der Isolationswiderstand des Ofens war um über eine Zehnerpotenz größer als der Widerstand der reinen KCl-Kristalle und um 2 bis 3 Zehnerpotenzen größer als der Widerstand der KCl-Kristalle mit $CaCl_2$-Zusatz. Im letzten Fall brauchten keine Korrekturen angebracht zu werden.

Um die Kristalle plastisch zu verformen, waren je nach Temperatur und Verformungsgrad Kräfte bis 40 kp erforderlich. Durch Auflegen von Gewichten konnten diese nicht mehr aufgebracht werden, zumal für eine stoßfreie Auflage gesorgt werden mußte. Wir haben deshalb die Kräfte durch Zusammendrücken einer geeigneten Spiralfeder aufgebracht. Die Größe der Kraft konnte einmal aus der Federkonstanten und dem Federweg, zum andern davon unabhängig mit einem Kohledruckmesser bestimmt werden. Der Nachteil einer solchen Anordnung ist, daß das Fließen der Kristalle nicht mehr unter konstanter Kraft erfolgt. Die Verformung wurde in ihrem zeitlichen Verlauf mit einer Meßuhr verfolgt.

3. Versuchsergebnisse

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit $\varkappa$ von der momentanen Verformung wurde an drei verschiedenen Kristallgruppen untersucht. Die erste Gruppe bestand aus reinem Kaliumchlorid, die zweite aus Kaliumchlorid mit hohem Kalziumchlorid-

zusatz ($G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$) und die dritte Gruppe aus Kaliumchlorid mit einem mittleren Kalziumchloridzusatz ($G = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$). Um außerdem die Temperaturabhängigkeit des Einflusses einer Verformung auf die Leitfähigkeit zu ermitteln, wurde die Temperatur in großen Schritten im Bereich von 220 bis 350° C variiert. Diese Variation konnte jedoch nicht bei allen Kristallgruppen vorgenommen werden, weil einesteils an der unteren Grenze die Leitfähigkeit zu gering war und andernteils die Festigkeit der Kristalle an der oberen Grenze nicht mehr ausreichte. Bei konstanter Temperatur wurde innerhalb der einzelnen Gruppen jeweils noch die Größe der verformenden Kraft geändert, um auch einen gegebenenfalls davon herrührenden Einfluß zu ermitteln. Die Kristalle wurden alle in [100]-Richtung verformt.

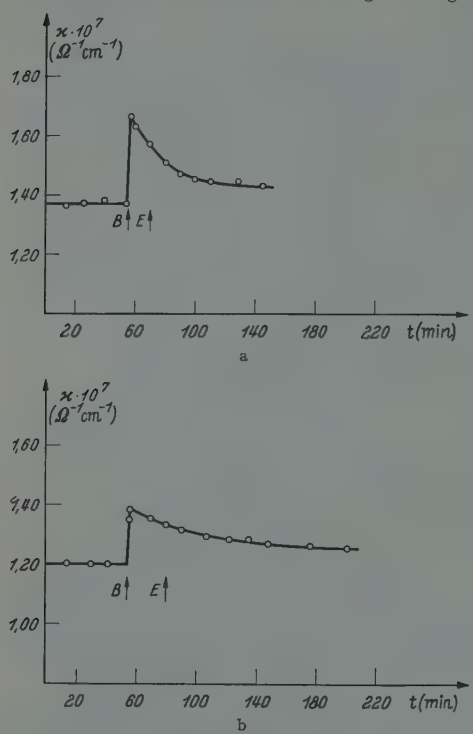


Fig. 2 a u. b. Einfluß verschiedener Anfangsverformungen auf die Erholung der Leitfähigkeit eines KCl-Kristalls mit $CaCl_2$-Zusatz ($G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). $T = 300°$ C. Anfangsverformung in a etwa 5 %, in b etwa 1,6 %. *B* Belastung, *E* Entlastung

3.1. Ergebnisse der Untersuchungen an reinen KCl-Kristallen

Die Kristalle wurden bei 290° C untersucht. Der Einfluß einer plastischen Verformung auf die Leitfähigkeit konnte nicht mit Sicherheit erbracht werden.

3.2. Ergebnisse der Untersuchungen an KCl-Kristallen mit einem $CaCl_2$-Gehalt $G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$

Die Verformung der Kristalle bei 300° C ergab einen scharfen Anstieg der Leitfähigkeit. Noch unter dem Einfluß der verformenden Kraft, d.h. während des Kriechens der Kristalle, setzte ein Abklingen dieser Zusatzleitfähigkeit ein (im folgenden der Kürze wegen „Erholung" genannt). Bezeichnen wir als Halbwertzeit die Zeit, nach der die Leitfähigkeit den Wert $\frac{1}{2}$ $(\varkappa_0 - \varkappa_{100})$ angenommen hat, wobei $\varkappa_0$ die größte Leitfähigkeit unmittelbar nach der Verformung und $\varkappa_{100}$ die Leitfähigkeit 100 min nach der Verformung bedeuten, so ergibt sich diese für eine Anfangsverformung von etwa 1,6% ($\sim$140 kp/cm²) zu 30 min, für eine Anfangsverformung von 5 % ($\sim$200 kp/cm²) zu etwa 15 min (Fig. 2). Das heißt, die Erholungsgeschwindigkeit ist von dem verformenden Druck abhängig. Trägt man die durch die Verformung erzeugte Leitfähigkeits-

zunahme $\Delta\varkappa$ gegen die anfängliche Verformung auf, so ergibt sich ein linearer Verlauf (Fig. 3). Die Meßpunkte wurden durch Verformung von fünf verschiedenen Kristallen erhalten. Bei starken Verformungen machte sich während des Verformens bereits der Erholungsprozeß bemerkbar, so daß Abweichungen von der Linearität auftreten.

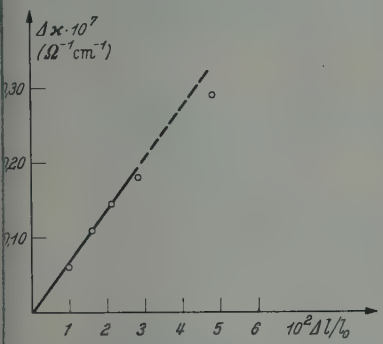


Fig. 3. Leitfähigkeitszunahme $\Delta\varkappa$ in Abhängigkeit von der Anfangsverformung $\Delta l/l_0$ bei KCl + $CaCl_2$-Kristallen ($G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). $T = 300°$ C

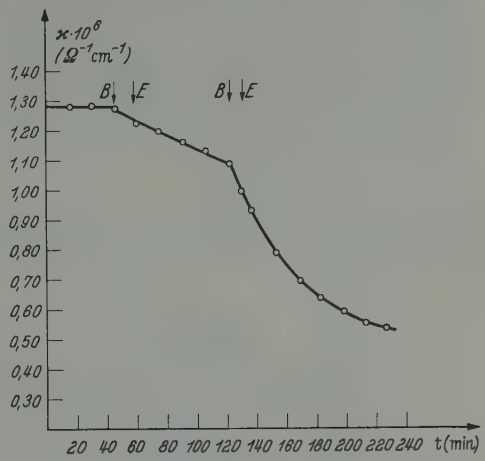


Fig. 4. Einfluß verschieden starker Verformungen auf die Leitfähigkeit eines KCl-Kristalls mit $CaCl_2$-Zusatz ($G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). Die erste Verformung erfolgte mit 80 kp cm^{-2}, die zweite mit 145 kp cm^{-2}. $T = 350°$ C

Im Gegensatz zu den bei 300° C ausgeführten Untersuchungen ergab bei 350° C die Anfangsverformung innerhalb der Meßgenauigkeit keinen

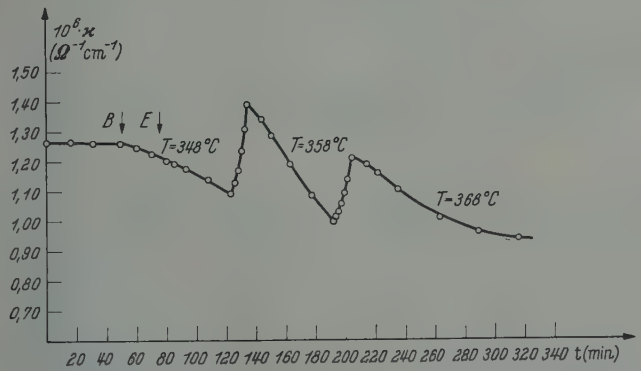


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Leitfähigkeit eines bei 350° C verformten KCl-Kristalls mit $CaCl_2$-Zusatz ($G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). Verformender Druck etwa 75 kp cm^{-2}

Leitfähigkeitsanstieg mehr. Nach dem Beginn der Verformung setzte ein kontinuierlicher Abfall der Leitfähigkeit ein, der durch die Wegnahme der verformenden Kraft nicht beeinflußt wurde. Dieser Prozeß erwies sich als abhängig von der Größe der verformenden Kraft (Fig. 4).

Um die Art der Temperaturabhängigkeit des vorliegenden Prozesses zu bestimmen, wurde während des Abfalls der Leitfähigkeit die Temperatur in Stufen von 10° C erhöht und jeweils bei der betreffenden Temperatur die Leitfähigkeit über etwa 1 Std verfolgt. Fig. 5 gibt das Ergebnis einer solchen Messung. Deutlicher wird dieser Sachverhalt, wenn man in das Diagramm $\log \varkappa - 1/T$ die Anfangs- und Endwerte von $\varkappa$ in jedem Temperaturintervall aus Fig. 5 einträgt. Die sich so ergebende Fig. 6 zeigt, daß durch die plastische Verformung ein Prozeß eingeleitet wird,

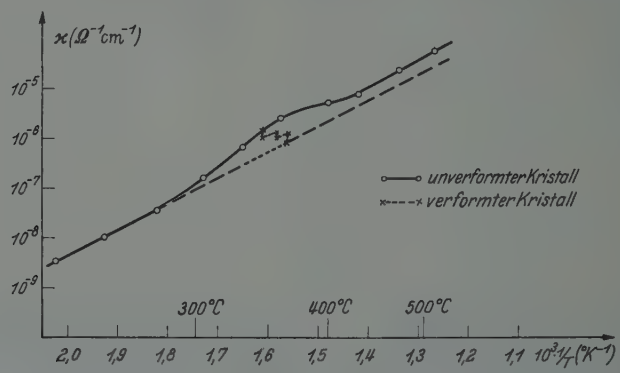


Fig. 6. Temperatur-Leitfähigkeit-Diagramm eines unverformten und eines bei 350° C verformten KCl-Kristalls mit $CaCl_2$-Zusatz ($G = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). Verformender Druck etwa 75 kp cm^{-2}

der aus dem Gebiet der „anormalen" Leitfähigkeit zu der „normalen" Leitfähigkeitsgeraden zurückführt. Die in den Versuchen bei 350° C vor der Verformung klar durchsichtigen Kristalle waren nach der Verformung getrübt.

3.3. Ergebnisse der Untersuchungen an KCl-Kristallen mit einem $CaCl_2$-Gehalt $G = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$

Die Verformung der Kristalle bei 230° C ergab genau wie bei den unter 3.2 mitgeteilten Ergebnissen bei 300° C zunächst einen scharfen Anstieg der Leitfähigkeit, an den sich ein Abklingen dieser Zusatzleitfähigkeit anschloß. Auf eine Wiedergabe der Meßkurven sei verzichtet, da sie qualitativ den gleichen Verlauf wie Fig. 2 zeigen. Trägt man die an verschiedenen Kristallen bestimmten Leitfähigkeitszunahmen $\Delta\varkappa$ gegen die anfängliche Verformung $\Delta l/l_0$ auf, so ergibt sich ebenfalls eine Gerade.

Nach der Verformung der Kristalle bei 250° C ergab sich ein analoges Bild wie bei 230° C, nur daß die Halbwertszeit des Abklingens der Zusatzleitfähigkeit verkürzt war. Der lineare Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitszunahme und Anfangsverformung wurde auch in diesem Falle erhalten.

Die bei 300° C verformten Kristalle zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Anfangsverformung. Statt dessen setzte unmittelbar nach der Verformung ein Abfall der Leitfähigkeit ein, der durch die Entlastung des Kristalls nach ausgedehntem Kriechen nicht beeinflußt wurde. Bei einer Anfangsverformung von 5% sank die Leitfähigkeit von $1{,}15 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ auf $0{,}94 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, bei einer Anfangsverformung von 2% dagegen nur von $0{,}96 \cdot 10^{-7}$ auf $0{,}88 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wir haben ein zu unter 3.2 für 350° C mitgeteilten Ergebnissen analoges Verhalten, nur daß der Effekt schwächer ausgeprägt ist.

Bei den Versuchsergebnissen dieser Gruppe sind gewissermaßen die Temperaturbereiche, in denen bestimmte Vorgänge ablaufen, zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1. Der Leitfähigkeitsanstieg und die „Erholung" nach einer plastischen Verformung

Die Deutung des Leitfähigkeitsanstiegs durch Erzeugung von Punktdefekten infolge der Wechselwirkung sich schneidender Versetzungen scheidet wegen der hohen Beweglichkeit dieser Defekte und der damit verbundenen schnellen Rekombination aus.

Wir legen die Theorie von Mott[3] über die Verfestigung von Metallen zugrunde.

Die Leitfähigkeitszunahme und die Erholung können, da keine Ladungsträger neu erzeugt werden, als Einfluß der Verformung auf die Beweglichkeit der Ladungsträger gedeutet werden. Wir nehmen an, daß sich die Leitfähigkeit nach der Verformung aus zwei Anteilen zusammensetzt:

1. Aus der Grundleitfähigkeit des Gitters und
2. aus der veränderten Leitfähigkeit in den Gebieten der aufgelaufenen Versetzungen.

$$\varkappa = (n_g - n_v)\, e v_g + n_v e v_v = n_g e v_g + n e (v_v - v_g). \tag{4.1}$$

Dabei bedeuten n_g die Konzentration der vor der Verformung vorhandenen Ladungsträger der Beweglichkeit v_g und n_v die Konzentration der sich in den Gebieten der aufgelaufenen Versetzungen befindlichen Ladungsträger der Beweglichkeit v_v. Da $n_g\, e\, v_g$ die Leitfähigkeit $\varkappa_A$ vor der Verformung ist, können wir für (4.1) schreiben

$$\varkappa - \varkappa_A = n_v\, e\, (v_v - v_g) \tag{4.2}$$

n_v hängt im wesentlichen von der Zahl der betätigten Frank-Read-Quellen und dem mittleren Abstand der Hindernisse ab, der Unterschied in den Beweglichkeiten von der Zahl der in einer Gruppe befindlichen Versetzungen.

Für die Beweglichkeit v schreiben wir

$$v = v_0 \exp(-U/kT), \tag{4.3}$$

wobei v_0 eine Konstante, U die Aktivierungsenergie für die Beweglichkeit der Ladungsträger, k und T Boltzmann-Konstante und absolute Temperatur bedeuten.

Die Aktivierungsenergie U wird sich zeitlich mit dem Herausklettern der Versetzungen aus der aufgelaufenen Gruppe ändern, deshalb machen wir den Ansatz

$$U = U_0 - f(t); \tag{4.4}$$

darin bedeutet U_0 die Aktivierungsenergie im ungestörten Kristall. Wir nehmen an, daß $f(t)$ der gleichen Zeitabhängigkeit folgt, wie sie für das Herausklettern der Versetzungen aus den Gruppen gilt. Dafür können wir nach MOTT[3] schreiben

$$\frac{dn}{dt} = -\nu \exp\{-(W_0 - \gamma \sigma d^3 n)/kT\}. \tag{4.5}$$

Dabei bedeuten ν eine charakteristische Frequenz der Größenordnung $10^{12}-10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$, W_0 die Aktivierungsenergie für das Klettern einer freien Versetzung, γ eine Konstante der Größenordnung 1, d den Abstand, um den sich ein Sprung (jog) in der Versetzung beim Klettern bewegt, σ die in der Gleitrichtung wirksame Spannungskomponente. Die Lösung von (4.5) bei konstanter Spannung σ lautet

$$n = n_0 - \frac{1}{\beta} \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \tag{4.6}$$

mit

$$\beta = \frac{\gamma \sigma d^3}{kT}, \tag{4.7}$$

$$t_0 = \frac{1}{\beta \nu}\{\exp[(W_0/kT) - \beta n_0]\}, \tag{4.8}$$

wobei n_0 die Anzahl der zur Zeit $t = 0$ in der Gruppe vorhandenen Versetzungen bedeutet. Dann schreibt sich (4.4) in Verbindung mit (4.6)

$$U = U_0 - \alpha \frac{n(t)}{L} = U_0 - \frac{\alpha n_0}{L} + \frac{\alpha}{\beta L} \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right). \tag{4.9}$$

L ist hierbei der mittlere Abstand zweier Hindernisse, also ein Maß für die Linearausdehnung der Versetzungsgruppe; α ist eine Konstante.

L ist im Laufe eines Versuches konstant, ändert sich aber, wenn die verformende Spannung geändert wird.

Für die Zahl der Versetzungen n_0, die in die Länge L gepackt werden können, gilt nach [3]

$$n_0 = \pi L \sigma k / G b. \tag{4.10}$$

k ist ein Zahlenfaktor von etwa 1, σ die Schubspannung, G der Schubmodul und b der Betrag des Burgers-Vektors. Aus (4.2), (4.3) und (4.9) folgt nach einigen Zwischenrechnungen

$$\frac{\varkappa_0 - \varkappa}{\varkappa_0 - \varkappa_A} = \frac{\exp\left(\frac{\alpha n_0}{L k T}\right)\left\{1 - \left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{-\frac{\alpha}{L \beta k T}}\right\}}{\exp\left(\frac{\alpha n_0}{L k T}\right) - 1}. \tag{4.11}$$

Für den Fall $\alpha n_0 \gg L k T$, den wir zunächst voraussetzen, können wir die „1" im Nenner vernachlässigen und erhalten nach einer Umformung

$$\frac{\varkappa - \varkappa_A}{\varkappa_0 - \varkappa_A} = \left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{-\frac{\alpha}{L \beta k T}}. \tag{4.12}$$

Damit haben wir eine einfache Beziehung gewonnen, die mit den Experimenten zu vergleichen ist.

Aus den Meßpunkten der Kurven aus Fig. 2a, b haben wir die Funktion $\left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{-b}$ bestimmt. Im Falle des stark verformten Kristalls lautet sie

$$\frac{\varkappa - \varkappa_A}{\varkappa_0 - \varkappa_A} = \left(1 + \frac{t}{125}\right)^{-4{,}40},$$

für den schwächer verformten Kristall

$$\frac{\varkappa - \varkappa_A}{\varkappa_0 - \varkappa_A} = \left(1 + \frac{t}{60}\right)^{-1{,}00}.$$

In Fig. 7 sind diese Funktionen dargestellt und die Meßpunkte eingezeichnet. Die hierin auftretenden Zahlenwerte setzen wir mit den theoretischen Ausdrücken (4.7), (4.8) in Beziehung. Die sich auf den stark verformten Kristall beziehenden Größen bezeichnen wir mit dem Index „s", die zum schwach verformten Kristall gehörenden mit dem Index „w". Unter Benutzung der bekannten Schubspannung und Geometrie des KCl-Gitters ergibt sich für die Zahl der anfänglich in den Versetzungsgruppen befindlichen Versetzungen

$$n_{0w} \approx 170, \qquad n_{0s} \approx 38.$$

Für das Verhältnis der Lineardimensionen der Versetzungsgruppen ergibt sich

$$L_w/L_s = 6{,}22.$$

Die maximale Erniedrigung der Aktivierungsenergie in den gestörten Kristallgebieten beträgt

$$\Delta U = \frac{\alpha n_{0s}}{L_s} \approx 0{,}114\,\text{eV}$$

$$\Delta U = \frac{\alpha n_{0w}}{L_w} \approx 0{,}081\,\text{eV}.$$

Da für 300° C $kT \approx 4{,}9 \cdot 10^{-2}$ eV beträgt, ist $\frac{\alpha n_{0s}}{L_s kT} = 2{,}30$, $\frac{\alpha n_{0w}}{L_w kT} = 1{,}64$; im ersten Fall ist die Voraussetzung, die zu (4.12) führte, recht gut

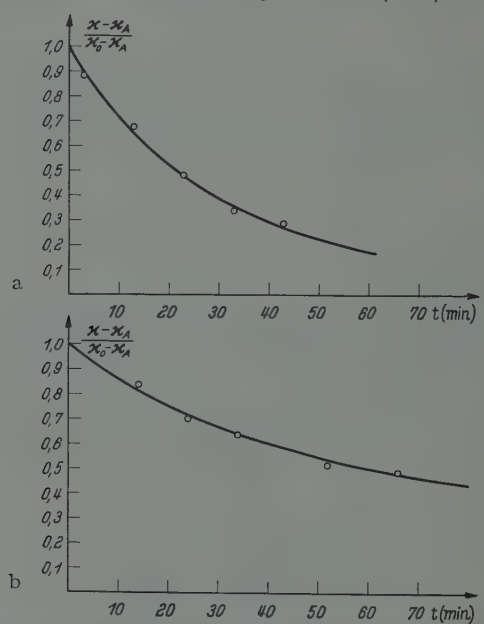


Fig. 7 a u. b. Erholung der Leitfähigkeit plastisch verformter KCl-Kristalle mit $CaCl_2$-Zusatz ($G = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$). $T = 300°$ C. a Stark verformter Kristall; die ausgezogene Kurve entspricht der Funktion $(1 + t/125)^{-4{,}4}$. b Schwach verformter Kristall; die ausgezogene Kurve entspricht der Funktion $(1 + t/60)^{-1}$. Die Kreise stellen in beiden Fällen Meßpunkte dar

erfüllt, im zweiten Fall dagegen nicht mehr so gut. Die Abweichungen können aber im Rahmen dieser Diskussion in Kauf genommen werden.

Die Ergebnisse dieser Betrachtungen können wir folgendermaßen zusammenfassen:

In dem stark verformten Kristall haben die Hindernisse, an denen die Versetzungen auflaufen, geringeren Abstand voneinander als im

schwach verformten Kristall. Darum sind die in einer Gruppe befindlichen Versetzungen in dem stark verformten Kristall dichter gepackt als bei dem schwach verformten. Der Einfluß auf die Aktivierungsenergie ist deshalb im ersten Fall stärker. Die Absolutzahl der in den Gruppen befindlichen Versetzungen ist bei dem stark verformten Kristall kleiner als bei dem schwach verformten.

Mit den bekannten Zahlenwerten für n_0, β und t_0 können wir nach (4.8) eine Abschätzung der zum „Klettern" einer freien Versetzung erforderlichen Aktivierungsenergie W_0 vornehmen. Es ergibt sich $W_0 = 1{,}52$ eV. Da die Geschwindigkeit des Kletterns durch die Diffusion der Leerstellen im Anionenteilgitter als der langsamsten Komponente bedingt ist, sollte 1,52 eV gleichzeitig die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Anionen-Leerstellen sein. Eine experimentelle Bestimmung dieser Größe liegt unseres Wissens nicht vor. Der Wert von 1,52 eV ist aber insofern verständlich, als die Aktivierungsenergie für die Leerstellenwanderung im Anionenteilgitter beträchtlich größer sein muß als die für die Leerstellenwanderung im Kationenteilgitter, die etwa 0,80 eV beträgt.

Die Proportionalität zwischen Leitfähigkeitsanstieg $\Delta\varkappa$ und Verformung ε läßt sich nicht einfach deuten. Nach Gl. (4.11) ist $\Delta\varkappa$ gegeben durch

$$\Delta\varkappa = \varkappa_0 - \varkappa_A = c\, n_v \left\{ \exp\left(\frac{\alpha}{kT} \cdot \frac{n_0}{L} \right) - 1 \right\}$$

$$c = e\, v_0 \exp\left(-U_0/kT\right).$$

Durch Betrachtung der vorliegenden Meßergebnisse läßt sich sagen, daß n_v in erster Näherung konstant ist. Da der Exponent der e-Funktion proportional zur Spannung ist [vgl. (4.10)], müßte die Leitfähigkeitszunahme exponentiell mit der aufgebrachten Spannung ansteigen. Die experimentelle Bestimmung der Kräfte und damit der Spannungen war jedoch nicht genau genug, um hierüber eine Aussage machen zu können.

Die nach einer Verformung von KCl-Kristallen mit geringerem $CaCl_2$-Zusatz erhaltenen Ergebnisse fügen sich in die gegebene Darstellung ein.

4.2. Der Leitfähigkeitsabfall nach einer plastischen Verformung bei Temperaturen über 300° C

Die in den Versuchsergebnissen beschriebene Erscheinung des Leitfähigkeitsabfalls nach einer plastischen Verformung von KCl-Kristallen mit $CaCl_2$-Zusatz wurde bei 300° C bei den Kristallen mit niedrigem $CaCl_2$-Gehalt beobachtet und bei 350° C bei den Kristallen mit höherem $CaCl_2$-Gehalt. Im ersten Fall war der Effekt bei weitem nicht so ausgeprägt wie im zweiten Falle, so daß kein so umfangreiches Beobachtungs-

material vorliegt. Wir beschränken uns daher auf die Diskussion der Beobachtungen an Kristallen mit hohem $CaCl_2$-Zusatz.

Aus Fig. 6 läßt sich aus dem Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur folgern, daß die Leitfähigkeit $\varkappa$ sich im Temperaturbereich $T = 300°$ C bis etwa 450° C aus zwei Anteilen zusammensetzt, die wir als Grundleitfähigkeit und Zusatzleitfähigkeit bezeichnen wollen. Wie aus Fig. 6 weiter ersichtlich, führt eine plastische Verformung auf die Gerade der Grundleitfähigkeit zurück. Die einfachste Deutung für dieses Verhalten gibt die Annahme, daß durch einen mit der plastischen Verformung verbundenen Vorgang die die Zusatzleitfähigkeit übernehmenden Ladungsträger unbeweglich werden.

Der Prozentsatz P der in der Zeit t unbeweglich werdenden Ladungsträger, bezogen auf die Zahl der anfangs vorhandenen Zusatzladungsträger, kann durch die Leitfähigkeit ausgedrückt werden und ergibt sich zu

$$P = \frac{\varkappa(0, T_0) - \varkappa(t, T_0)}{\varkappa(0, T_0) - \varkappa(\infty, T_0)}. \tag{4.13}$$

T_0 ist die absolute Temperatur, bei der die Leitfähigkeit gemessen wurde; $\varkappa(\infty, T_0)$ bedeutet die sich nach langer Zeit nach der plastischen Verformung einstellende Leitfähigkeit.

Daß die Leitfähigkeitsabnahme mit einem Ausscheidungsvorgang verbunden ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die von AUSTIN und RICKETT[15] für Ausscheidungsvorgänge aufgestellte Beziehung

$$\log \frac{P}{100-P} = \alpha \log t + C \tag{4.14}$$

(C = Const., α = Const. für T = const.) recht gut erfüllt wird.

In Fig. 8 haben wir eine Reihe vorliegender Messungen in dieser Weise aufgetragen. Es ergeben sich Geraden, deren Steigung sich als abhängig von der Größe der verformenden Kraft erweist.

In dieser Weise können wir auch die in Fig. 5 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Ausscheidungsvorganges auswerten. Dann ergibt sich, daß die Neigung der Geraden temperaturabhängig ist, d.h. in (4.14) ist α eine Funktion der Temperatur. Tragen wir $\ln \alpha$ gegen $1/T$ auf, ergibt sich eine Gerade, d.h. α läßt sich darstellen als

$$\alpha = \alpha_0 \, e^{-c/T}.$$

Interpretieren wir die Konstante c als E/k, wobei E die Aktivierungsenergie für den Ausscheidungsvorgang bedeutet, so ergibt sich E zu 0,48 eV $\pm$ 10%.

[15] AUSTIN, I.B., u. R.L. RICKETT: Amer. Inst. Min. Met. Eng. **135**, 396 (1939).

Die Aktivierungsenergie für Leerstellendiffusion im Kationenteilgitter beträgt etwa 0,80 eV; eine reine Leerstellendiffusion scheint damit nicht den Ausscheidungsprozeß zu begleiten. Der niedrige Wert der Aktivierungsenergie läßt vermuten, daß es sich um die Ausscheidung von

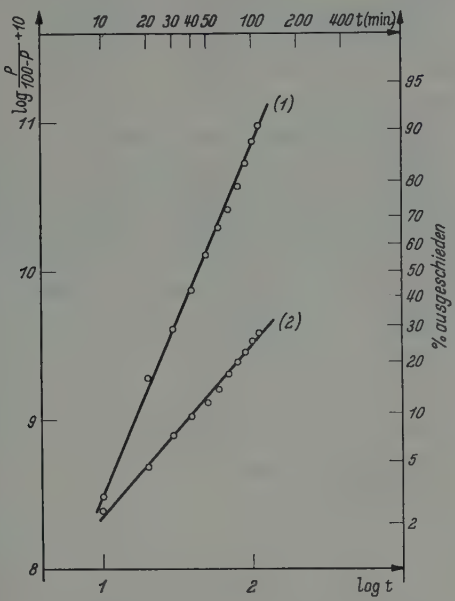


Fig. 8. Leitfähigkeitsmessungen an plastisch verformten KCl + $CaCl_2$-Kristallen ($G = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$). $T = 350°$ C. Auftragung nach Austin und Rickett [15]. (1) mit etwa 120 kp cm^{-2}, (2) mit etwa 75 kp cm^{-2} verformt

Komplexen zwischen Fremdatomen und Leerstellen handelt, wie durch Beobachtungen von Miyake und Suzuki [16] nahegelegt wird.

Zusammenfassung

Bei Kristallen mit hohem $CaCl_2$-Zusatz wird bei 300° C und nicht zu großen plastischen Verformungen ein zur Anfangsverformung proportionaler Leitfähigkeitsanstieg gefunden, an den sich ein Erholungsvorgang anschließt, der von der Größe der Anfangsverformung abhängt. Der gleiche Effekt wird an Kristallen mit geringerem $CaCl_2$-Gehalt bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Dieses Ergebnis kann dahingehend beschrieben werden, daß durch die Verformung im Kristall Gebiete höherer Leitfähigkeit erzeugt werden. Diese Gebiete werden als Versetzungsgruppen, die an Hindernissen aufgelaufen sind, gedeutet. Unter Benutzung der Mottschen Theorie der Verfestigung wird eine quantitative Deutung der experimentellen Erholungskurven versucht.

[16] Miyake, S., u. K. Suzuki: Acta crystallogr. 7, 514 (1954).

Aus dem zeitlichen Verlauf der Erholung bestimmt sich die Aktivierungsenergie für das Klettern einer freien Versetzung zu 1,52 eV. Diese Größe wird mit der Aktivierungsenergie der Diffusion der Leerstellen im Anionenteilgitter identifiziert.

Bei den Kristallen mit dem höchsten $CaCl_2$-Zusatz wird bei 350° C eine durch die plastische Verformung hervorgerufene Leitfähigkeitsabnahme beobachtet. Bei den Kristallen mit geringem $CaCl_2$-Gehalt wird bei 300° C ein entsprechender, aber schwächerer Effekt gefunden. Die Leitfähigkeitsabnahme hängt von der Größe der Anfangsverformung und der Temperatur ab. Da eine Beziehung von AUSTIN und RICKETT erfüllt ist, wird vermutet, daß ein Ausscheidungsvorgang vorliegt. Unter Benutzung der genannten Beziehung wird aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsabnahme eine Aktivierungsenergie von 0,48 eV hergeleitet. Diese Größe legt die Annahme nahe, daß die Leitfähigkeitsabnahme mit einer Reaktion zwischen Leerstellen und Ca-Ionen verbunden ist.

Herrn Professor Dr. L. ENGEL und Herrn Professor Dr. H. MAYER habe ich für großzügige Hilfe und anregende Diskussionen zu danken. Dem *Battelle-Institut* möchte ich für ein Stipendium im Jahre 1954 meinen Dank aussprechen.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 417—424 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Greifswald

Die Energiestromgeschwindigkeit im elektromagnetischen Feld

Von

HANS-GEORG SCHÖPF

(Eingegangen am 5. Dezember 1956)

Wie v. LAUE [*1*] bemerkt hat, muß die Eigenschaft eines Massenpunktes, mit einer elektromagnetischen Welle im materiellen Medium mitzulaufen, lorentzinvariant sein. Das bedeutet, daß in diesem Fall der Quotient von Energiestromdichte und Energiedichte dem Einsteinschen Additionstheorem der Geschwindigkeiten genügen muß. (Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung.) Die dafür notwendigen und hinreichenden Bedingungen geben wir im § 1 zunächst für einen beliebigen Energie-Impulstensor an. Im § 2 wenden wir sie auf den Minkowski-Dällenbachschen Tensor an, und zeigen, daß bei reinen Strahlungsfeldern die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung erfüllt ist. Ferner legen wir im § 3 dar, daß noch andere Ansätze für den elektromagnetischen Energie-Impulstensor denkbar sind, bei denen das der Fall ist.

§ 1. Die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung

Bei Benutzung Minkowskischer Koordinaten werden bekanntlich die Energiedichte W, die Vektoren der Energiestromdichte $\mathfrak{S}$ und der Impulsdichte $\mathfrak{g}$ zusammen mit dem räumlichen Spannungstensor σ nach folgendem Schema zum Energie-Impulstensor vereinigt:

$$(T) = \left(\begin{array}{c|c} \sigma & -ic\,\mathfrak{g} \\ \hline -\frac{i}{c}\,\mathfrak{S} & W \end{array} \right). \tag{1}$$

Wir sprechen von der Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung, wenn die Größe

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{S}/W \tag{2}$$

sich nach dem Einsteinschen Additionstheorem der Geschwindigkeiten transformiert. Wie MØLLER [*2*] gezeigt hat, ist dafür hinreichend und notwendig, daß (1) der Beziehung

$$T_{ik} = T_{4k}\,(T_{il}\,T_{4l})/(T_{4m}\,T_{4m}) \tag{3}$$

genügt. Um Überlichtgeschwindigkeiten auszuschließen ist zusätzlich

$$M^2 =_{\mathrm{Def}} T_{4m}\,T_{4m} > 0 \tag{4}$$

zu fordern. Die zu $\mathfrak{w}$ gehörigen Komponenten der Vierergeschwindigkeit können dann in der Form

$$V_k = ic\,T_{4k}/M \qquad k = 1, 2, 3, 4 \tag{5}$$

geschrieben werden. Aus (3) folgt:

$$T_{ik} : T_{4k} = T_{il} : T_{4l}. \tag{6}$$

Gehen wir von der Identität

$$T_{ik} = \frac{T_{ik} M}{i c T_{4k}} V_k \tag{7}$$

aus, so zeigt (6), daß der rechts stehende Bruch vom Index k unabhängig ist, und wir können

$$T_{ik} = U_i V_k \tag{8}$$

schreiben, wobei U_i Vierervektorkomponenten sind, da es bei Gültigkeit von (3) für die V_k zutrifft. Liegt der Tensor in der Form

$$T_{ik} = X_i Y_k \tag{9}$$

vor, so kann er mit

$$V_k = i c\, Y_k / (Y_l Y_l)^{\frac{1}{2}}$$

auf die Form (8) gebracht werden. Da (9) trivialerweise der Bedingung (3) genügt, ist es also für die Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung hinreichend und notwendig, daß der Tensor als dyadisches Produkt zweier Vierervektoren darstellbar ist, wobei der Postfaktor zwecks Ausschließung von Überlichtgeschwindigkeiten zeitartig sein muß, wie aus (4) folgt. Letzteres hat die Existenz eines „Ruhsystems" zur Folge, in dem alle Komponenten des Tensors bis auf diejenigen der letzten Spalte verschwinden. Umgekehrt ergeben sich bei Vorhandensein eines solchen Systems die Tensorkomponenten in einem beliebigen anderen Bezugssystem mittels einer Lorentz-Transformation a^0_{mn} zu

$$T_{ik} = a^0_{il}\, a^0_{km}\, T^0_{lm} = a^0_{li}\, T^0_{l4}\, a^0_{k4};$$

da aber die a^0_{k4} den Vierergeschwindigkeitskomponenten V_k eines im 0-System ruhenden Beobachters proportional sind, kommen wir wieder auf die Form (8), so daß die Existenz eines „Ruhsystems" auch hinreichend für die Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung ist.

Dasselbe trifft auch für die Darstellbarkeit des Tensors in der Form

$$(T) = \left(\begin{array}{c|c} -g_i w_k & -i c\, \mathfrak{g} \\ \hline -\frac{i}{c}\, \mathfrak{w}\, W & W \end{array} \right) \tag{10}$$

zu. Man findet nämlich leicht eine Lorentz-Transformation, die (10) in ein „Ruhsystem" überführt. Andererseits kommt man von (8) auf die Form (10) durch Berücksichtigung von (2) sowie mittels der Beziehungen

$$g_j = -U_j V_4 / i c; \qquad j, k \neq 4$$
$$T_{jk} = U_j V_k = (U_j w_k V_4)/i c = -g_j w_k.$$

Da somit (10) hinreichend und notwendig für die Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung ist, kann man folgende, mitunter einfach zu handhabende Methode angeben: Man bilde die Größen

$$w_k^j = i c\, T_{jk}/T_{j4} \qquad k = 1, 2, 3 \qquad j = 1, 2, 3, 4.$$

Die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung ist genau dann erfüllt, wenn für alle k

$$w_k^1 = w_k^2 = w_k^3 = w_k^4 =_{\mathrm{Def}} w_k$$

gilt, wobei Überlichtgeschwindigkeiten natürlich wieder zusätzlich auszusondern sind.

Aus der Gestalt, die der Tensor bei Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung haben muß, ist unmittelbar ersichtlich, daß nicht nur der Energiestrom einer kinematisch-konvektiven Interpretation fähig ist, sondern auch die räumlichen Spannungen als rein konvektiver Impulstransport erklärt werden können. Man kann sich also ein Medium vorstellen, an dessen Teile Energie und Impuls gebunden sind und von ihnen transportiert werden, ohne daß seine benachbarten Teile aufeinander wirken, wie es bei einer inkohärenten Materieströmung der Fall ist. Im Sonderfall des symmetrischen Tensors kommt man zur Gestalt des kinematischen Energie-Impulstensors, wie er insbesondere bei inkohärenten Materieströmungen anzuwenden ist,

$$T_{ik} = -\varrho_0 V_i V_k$$

$$(T) = \left(\begin{array}{c|c} -\varrho w_i w_k & -i c \varrho \mathfrak{w} \\ \hline -i c \varrho \mathfrak{w} & c^2 \varrho \end{array}\right)$$

mit ϱ, ϱ_0 als Massen- bzw. Ruhmassendichte.

§ 2. Anwendung auf den Minkowski-Dällenbachschen Tensor

Dieser [3] hat die Form

$$M_{ik} = B_{is} H_{sk} + \delta_{ik} K. \tag{11}$$

Dabei ist K eine relativistische Invariante, während in den antisymmetrischen Tensoren B und H die dreidimensionalen Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{B}$ sowie $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$ des elektromagnetischen Feldes folgendermaßen zusammengesetzt sind:

$$\left.\begin{aligned} \begin{pmatrix} B_{23} & B_{31} & B_{12} \\ B_{41} & B_{42} & B_{43} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} B_1 & B_2 & B_3 \\ iE_1 & iE_2 & iE_3 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} H_{23} & H_{31} & H_{12} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} H_1 & H_2 & H_3 \\ iD_1 & iD_2 & iD_3 \end{pmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Mit Hilfe der Feldvektoren geschrieben erhält (11) die Form

$$(M) = \left(\begin{array}{c|c} H_m B_n + E_m D_n - \delta_{mn}(\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H} - K) & -i(\mathfrak{D} \times \mathfrak{B}) \\ \hline -i(\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}) & \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E} + K \end{array} \right). \tag{13}$$

Wir beantworten hier die Frage, für welche Klasse von Lösungen der Maxwellschen Gleichungen der Tensor (11) die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung erfüllt. Er möge sich also in der Gestalt

$$M_{ik} = X_i Y_k \tag{9a}$$

darstellen lassen. Ohne die Allgemeinheit einzuschränken, setzen wir voraus, daß

$$M_{11} \neq 0; \qquad M_{44} \neq 0. \tag{14}$$

Diese Eigenschaft bleibt erhalten, wenn wir durch eine räumliche Drehung erreichen, daß

$$H_1 = E_1 = 0 \tag{15}$$

ist, was stets möglich ist.

Dann wird

$$M_{12} = M_{13} = M_{42} = M_{43} = 0. \tag{16}$$

Offenbar kann (16), (14) und (9a) nur zusammen erfüllt sein, wenn $Y_2 = Y_3 = 0$ ist, d.h. wenn auch

$$M_{22} = M_{33} = M_{23} = M_{32} = 0 \tag{17}$$

gilt. Aus den ersten beiden Gleichungen ergibt sich unter Berücksichtigung von (13) und (15)

$$B_2 H_2 + D_2 E_2 = B_3 H_3 + D_3 E_3 = \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H} - K = -M_{11}, \tag{18}$$

während aus den beiden anderen folgt:

$$B_3 H_2 + D_3 E_2 = 0, \tag{19}$$

$$B_2 H_3 + D_2 E_3 = 0. \tag{20}$$

Nun ist mit (14) und (15) verträglich, daß wir das Koordinatensystem so legen können, daß noch

$$E_2 = 0. \tag{21}$$

Dann folgt aus (18) und (14)

$$B_2 \neq 0; \qquad H_2 \neq 0 \tag{22}$$

und damit aus (19)

$$B_3 = 0. \tag{23}$$

Mit diesen Feststellungen folgt aus (18)

$$B_2 H_2 = \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H} = \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H} - K, \tag{24}$$

also

$$\underline{K = 0.} \tag{25}$$

Da K eine relativistische Invariante sein soll, folgt aus ihrem Verschwinden in einem Koordinatensystem ihr Verschwinden in allen. (25) ist somit die erste notwendige Bedingung für die Darstellbarkeit des Tensors in der Form (9a).

Nun ist aber in unserem speziellen Koordinatensystem

$$\mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E} = D_3 E_3.$$

Damit folgt weiter nach (18) und (23)

$$\mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E} = \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H}. \tag{26}$$

Das ist ebenfalls eine invariante Beziehung, nämlich

$$\underline{H_{rs} B_{rs} = 0.} \tag{26a}$$

Hiermit ist eine zweite notwendige Bedingung gefunden worden. In der Maxwell-Minkowskischen Theorie für hysteresefreie Felder ist übrigens $H_{rs} B_{rs}$ der Invarianten K proportional, so daß (25) und (26) zusammenfallen.

In unserem speziellen Koordinatensystem ist ferner

$$E_1 = E_2 = B_3 = 0,$$

so daß

$$\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{B} = 0 \tag{27}$$

gilt. Das ist gleichfalls eine invariante Beziehung, nämlich

$$\underline{B_{rs} \widetilde{B}_{rs} = 0.} \tag{27a}$$

Die Tilde bezeichnet den dualen Tensor. Damit erweist sich (27) als dritte notwendige Bedingung.

Nun hätten wir an Stelle von (21) auch

$$H_3 = 0 \tag{28}$$

wählen können. Durch analoge Überlegungen hätten wir wiederum (25) und (26) ableiten können. Ferner würden wir finden, daß dann

$$D_2 = H_1 = H_3 = 0 \tag{29}$$

sein müßte, woraus

$$\mathfrak{D} \cdot \mathfrak{H} = 0 \tag{30}$$

folgt. Da auch das eine invariante Beziehung ist, nämlich

$$\underline{H_{rs} \widetilde{H}_{rs} = 0,} \tag{30a}$$

haben wir damit eine letzte notwendige Bedingung gefunden.

Die Bedingungen (26), (27) und (30) sind aus der Theorie reiner Strahlungsfelder wohl vertraut. Sie gelten beispielsweise auch in der Kristalloptik, wie wir überhaupt auf die Allgemeinheit unserer Voraussetzungen hinweisen wollen. Die genannten Bedingungen sind zusammen mit (25) für die Erfüllung der $\mathfrak{S}/W$-Beziehungen beim Tensor (11) nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend. Um das darzutun, hat man zunächst zu zeigen, daß bei Erfüllung dieser Bedingungen und wenn $\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{D} \neq 0$ ist, es stets möglich ist, einen dreidimensionalen Vektor $\mathfrak{n}$ und einen ebensolchen $\mathfrak{s}$ anzugeben, für die gilt:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{n} \times \mathfrak{E}, \qquad (31\,\mathrm{a}) \qquad\qquad \mathfrak{D} = -(\mathfrak{n} \times \mathfrak{H}), \qquad (31\,\mathrm{b})$$

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{s} \times \mathfrak{D}, \qquad (31\,\mathrm{c}) \qquad\qquad \mathfrak{E} = -(\mathfrak{s} \times \mathfrak{B}). \qquad (31\,\mathrm{d})$$

Zum Nachweis dessen hat man je drei Gleichungen auszuwählen, aus denen $\mathfrak{n}$ und $\mathfrak{s}$ bestimmt werden können, und dann mit den gefundenen Werten in die übrigen Gleichungen einzugehen, um sich zu überzeugen, daß sie unter Benutzung von (26), (27) und (30) erfüllt sind. Wir verzichten darauf, diese Rechnung vorzuführen.

Nun ist offenbar

$$\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{s} = 0; \qquad \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{n} = 0, \tag{32}$$

woraus folgt:

$$\mathfrak{E} \times \mathfrak{H} = \mathfrak{E} \times (\mathfrak{s} \times \mathfrak{D}) = W\mathfrak{s}, \tag{33}$$

$$\mathfrak{D} \times \mathfrak{B} = \mathfrak{D} \times (\mathfrak{n} \times \mathfrak{E}) = W\mathfrak{n}. \tag{34}$$

Schließlich berechnet man

$$\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H} = (\mathfrak{n} \times \mathfrak{E}) \cdot (\mathfrak{s} \times \mathfrak{D}) = (\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{s})(\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{D}),$$

also:

$$\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{s} = 1. \tag{35}$$

Wenn man die abgeleiteten Beziehungen benutzt, kann man durch etwas langwierige algebraische Umformungen, auf deren Wiedergabe wir ebenfalls verzichten, zeigen, daß sich der räumliche Anteil unseres Tensors, nämlich

$$M_{ik} = H_i B_k + E_i D_k - \delta_{ik} W \qquad i, k = 1, 2, 3 \tag{36}$$

in die Gestalt

$$M_{ik} = -n_i s_k W \tag{37}$$

bringen läßt. Also hat der gesamte Tensor die Form

$$(M) = \left(\begin{array}{c|c} -n_i s_k W & -i\mathfrak{n} W \\ \hline -i\mathfrak{s} W & W \end{array}\right). \tag{38}$$

Setzen wir

$$\mathfrak{n} W = c\mathfrak{g}$$

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{w}/c,$$

so nimmt er die Form (10) an, die wir für die Gültigkeit der $\mathfrak{S}/W$-Beziehung als hinreichend und notwendig erkannt haben.

Es muß jedoch besonders gefordert werden, daß die Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ eine Unterlichtgeschwindigkeit ist. Hinreichend und notwendig dafür ist

$$s^2 < 1. \tag{39}$$

Diese Bedingung ist für ein isotropes Medium mit

$$\varepsilon\mu > 1 \tag{40}$$

erfüllt. Dort ist nämlich im Ruhsystem des Mediums

$$\mathfrak{s} \times \mathfrak{D} = \varepsilon(\mathfrak{s} \times \mathfrak{E}) = \mathfrak{H} = \mathfrak{B}/\mu = (\mathfrak{n} \times \mathfrak{E})/\mu,$$

also

$$\mathfrak{n} = \varepsilon\mu\mathfrak{s}. \tag{41}$$

Dann folgt durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{s}$

$$\mathfrak{s} \cdot \mathfrak{n} = 1 = \varepsilon\mu s^2$$

und damit die Behauptung.

§ 3. Andere Ansätze für den elektromagnetischen Energie-Impulstensor

Betrachten wir neben dem Tensor (11) einen solchen der Form

$$\Theta_{ik} = g_{il}\, h_{km}\, M_{lm}, \tag{42}$$

so erfüllt dieser unter denselben Bedingungen wie (11), d.h. bei Gültigkeit von (25), (26), (27) und (30) die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung. Dann ist nämlich

$$\Theta_{ik} = g_{il}\, X_l\, h_{km}\, Y_m = X_i^*\, Y_k^*.$$

Verlangen wir, daß im Ruhsystem der Materie $\mathfrak{S}$ und W die allgemein übliche Form haben, so wird:

$$\Theta_{4k}^0 = M_{4k}^0$$

$$g_{4l}^0 = \delta_{4l} \tag{43}$$

$$h_{km}^0 = \delta_{km} = h_{km}. \tag{44}$$

Selbstverständlich muß beim Übergang in den Vakuumsfall auch der Tensor g in den Einheitstensor entarten. Es ist somit der Tensor (11) nicht der einzige, der bei reinen Strahlungsfeldern die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung erfüllt.

Wenn man einen Tensor sucht, der überdies symmetrisch ist, hat man im Ruhsystem des Mediums offenbar in (38) den Vektor $\mathfrak{n}$ durch $\mathfrak{s}$

zu ersetzen. Haben wir ein isotropes Medium, so können wir unter Benutzung von (41), (36) und (37) schreiben:

$$(\Theta^0) = \left(\begin{array}{c|c} \frac{1}{\varepsilon\mu}\{H_i B_k + E_i D_k - \delta_{ik} W\} & -i(\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}) \\ \hline -i(\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}) & W \end{array} \right). \tag{45}$$

Dieser, für das Ruhsystem der Materie aufgestellte Tensor ist unter Voraussetzung der Isotropie des Mediums symmetrisch und infolgedessen auch in allen anderen Bezugssystemen. In einem beliebigen Bezugssystem hat man zu schreiben:

$$\Theta_{ik} = \frac{1}{\varepsilon\mu} M_{ik} - \frac{1 - \frac{1}{\varepsilon\mu}}{c^2} V_i V_r M_{rk}, \tag{46}$$

wobei V_s die Komponenten der Vierergeschwindigkeit der Materie sind. In deren Ruhsystem ist

$$V_s^0 = \delta_{4s}\, ic$$

und damit geht (46) in (45) über. Wie oben sieht man, daß (46) unter denselben Bedingungen wie (11) die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung erfüllt.

Wir wollen aber keineswegs behaupten, daß der Tensor (46) die Vorzüge des Minkowskischen Ansatzes und der Symmetrie vereinigt, und deshalb als elektromagnetischer Energie-Impulstensor ernsthaft in Betracht gezogen werden sollte. Erwähnen wollen wir aber, daß (46) mit einem von MARX und GYÖRYI [4] aufgestellten „Strahlungsenergietensor" identisch ist. Er entsteht aus dem Abrahamschen Tensor durch Hinzufügung eines Zusatztensors, welcher die von den Autoren geforderten Kraftwirkungen des Feldes auf das Dielektrikum berücksichtigt. Hierüber kann man natürlich streiten. Dagegen ist es unbestreitbar, daß die Forderung, bei reinen Strahlungsfeldern müsse der Tensor die $\mathfrak{S}/W$-Beziehung erfüllen, die alleinige Richtigkeit des Minkowskischen Tensors nicht beweist, wie es in manchen Arbeiten zum Ausdruck zu kommen scheint. Jedenfalls müßten an den Tensor noch weitere Forderungen zu stellen sein, um über seine Form zu entscheiden.

Literatur

[1] LAUE, M. v.: Z. Physik **128**, 387 (1950). — [2] MØLLER, C.: The Theory of Relativity, § 62. Oxford 1952. — [3] DÄLLENBACH, W.: Ann. Physik **58**, 523 (1919). — [4] MARX, G., u. G. GYÖRYI: Acta physica Hung. **3**, 213 (1954).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 425—434 (1957)

Forschungsinstitut für Physik der Strahlantriebe, Stuttgart-Flughafen

Zum Problem des Energietransports in chemisch reagierenden Plasmen*

Von

H. J. Kaeppeler

(Eingegangen am 4. April 1957)

Ausgehend von den makroskopischen Erhaltungssätzen wird die Frage des Transports von Reaktionsenergie in chemisch reagierenden Plasmen untersucht. Der Beitrag der Reaktionsenergie zur Gesamtenergie wird aus dem Energiesatz herausgezogen und explizit behandelt. Die Möglichkeit der analytischen Integration des Ausdrucks für den Reaktionsumsatz, welcher unter anderem bestimmend für den Energietransport ist, wird für gewisse vereinfachte Fälle gezeigt. Die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht (Maxwell-Verteilung) infolge der Exothermizität der Reaktion wird kurz diskutiert. Dabei wird in der vorliegenden Arbeit dem nicht-isothermen Plasma besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Quantenmechanik und Statistik chemischer Reaktionen im Nichtgleichgewicht und im Gleichgewicht war bisher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [*1*] bis [*5*]. Auch stochastische Methoden sind für solche Überlegungen herangezogen worden, wie in einer anderen Arbeit vom Verfasser und Mitarbeiter [*6*] ausgeführt wurde. Eng verbunden mit dem Problem chemischer Reaktionen ist die Behandlung nichtelastischer Stöße in Gasen [*7*] bis [*17*]. Das in dieser Arbeit zur Diskussion gestellte Problem betrifft den Energietransport in Gasen, insbesondere Plasmen, infolge chemischer Reaktionen.

Geeigneterweise geht man in der Behandlung des Energietransports aus von den makroskopischen Erhaltungssätzen. Deren stochastische Ableitung wurde in einer anderen Arbeit [*6*] behandelt. Diese makroskopischen Erhaltungssätze lauten für den Fall chemischer Reaktionen

a) Kontinuitätssatz für eine Teilchensorte k,

$$\frac{\partial}{\partial t} n_k + \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} n_k \left[\boldsymbol{v}_0 + \overline{\boldsymbol{V}}_k\right]\right) = K_k, \tag{1}$$

b) Kontinuitätssatz für das Gesamtsystem (Satz von der Erhaltung der Masse),

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \varrho\, \boldsymbol{v}_0\right) = 0, \tag{2}$$

---

* Als Teilarbeit im Rahmen des Auftrages AF 61(514)-939 des European Office, Air Research and Development Command, durchgeführt, s. [*6*].

c) Bewegungsgleichungen (Satz von der Erhaltung des Impulses),

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}_0}{\partial t} + \left(\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{v}_0\right) = -\frac{1}{\varrho}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \mathscr{P}\right) + \frac{1}{\varrho} \sum_k n_k \boldsymbol{X}_k, \tag{3}$$

und d) Energietransportgleichung (Satz von der Erhaltung der Energie),

$$\varrho \frac{\partial U}{\partial t} + \varrho\left(\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} U\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{Q}\right) - \left(\mathscr{P} : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{v}_0\right) + \sum_k n_k (\boldsymbol{X}_k \cdot \overline{\boldsymbol{V}}_k). \tag{4}$$

In den obigen Gleichungen ist n_k die Teilchendichte der Sorte k, n die Gesamtteilchendichte,

$$\varrho = \sum_k n_k m_k \tag{5}$$

die Gesamtmassendichte, wobei m_k die Masse eines Teilchens der Sorte k ist, K_k ist die Reaktionsrate pro Volumeneinheit, die anschließend noch eingehender behandelt werden soll, $\boldsymbol{v}_0$ ist die baryzentrische Geschwindigkeit des Systems

$$\boldsymbol{v}_0 = \frac{1}{\varrho} \sum_b n_k m_k \overline{\boldsymbol{v}}_k, \tag{6}$$

wobei

$$\overline{\boldsymbol{v}}_k = \frac{1}{n_k} \int \boldsymbol{v}_k f_k(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}, t)\, d\boldsymbol{v}_k \tag{7}$$

die mittlere Geschwindigkeit und $f = f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}, t)$ die Verteilungsfunktion* ist, $\overline{\boldsymbol{V}}_k$ ist die gemittelte Diffusionsgeschwindigkeit

$$\overline{\boldsymbol{V}}_k(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{n_k} \int (\boldsymbol{v}_k - \boldsymbol{v}_0) f_k(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}, t)\, d\boldsymbol{v}_k = \overline{\boldsymbol{v}}_k - \boldsymbol{v}_0, \tag{8}$$

ferner ist $\mathscr{P}$ der Drucktensor, $\boldsymbol{X}_k$ eine auf Teilchen der Sorte k ausgeübte äußere Kraft, $\boldsymbol{Q}$ der gesamte Wärmestrom, der durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wird, und U die gesamte thermodynamische innere Energie pro Masseneinheit,

$$U = \frac{1}{\varrho} \sum_k n_k m_k U_k. \tag{9}$$

Diese innere Energie

$$U = U^{(\mathrm{tr})} + U^{(i)} + U^{(r)} + U^{(\mathrm{pot})} \tag{10}$$

setzt sich zusammen aus Beiträgen der translatorischen Energie der Moleküle $U^{(\mathrm{tr})}$, der quantenhaften inneren Energie der Moleküle $U^{(i)}$, der Reaktionsenergie $U^{(r)}$ und der potentiellen Energie $U^{(\mathrm{pot})}$ (intermolekulare Wechselwirkung).

---

* In Abhängigkeit von der Teilchengeschwindigkeit $\boldsymbol{v}$, dem Ortsvektor $\boldsymbol{r}$ und von der Zeit t.

Der Beitrag der Reaktionsenergie kann explizit ausgedrückt werden und man erhält aus Gl. (4) unter Zuhilfenahme von Gl. (1), die Energietransportgleichung in der Form

$$\left.\begin{aligned} \varrho C^i\left[\frac{\partial T}{\partial t}+\left(\boldsymbol{v}_0\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}T\right)\right] &= -\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{Q}\right)-\left(\mathscr{P}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\boldsymbol{v}_0\right)+ \\ &+\sum n_k\,(\boldsymbol{X}_k\cdot\overline{\boldsymbol{V}}_k)-\sum m_k K_k U_k^{(r)}+\sum U_k^{(r)}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot n_k m_k \overline{\boldsymbol{V}}_k\right); \\ C^i &= \frac{1}{\varrho}\sum n_k m_k C_k^i=\frac{1}{\varrho}\sum n_k m_k\left(\frac{\partial U_k}{\partial T}\right). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die innere spezifische Wärme C^i enthält hier nur die translatorischen Beiträge sowie diejenigen der quantenhaften inneren Freiheitsgrade und der intermolekularen Wechselwirkung.

Der Energietransport ist im wesentlichen ausgedrückt durch das erste, vierte und fünfte Glied auf der rechten Seite von Gl. (11). Das zweite Glied auf der rechten Seite stellt die viskose Energiedissipation dar, während das dritte den Beitrag äußerer Kräfte (z.B. infolge elektrischer und magnetischer Felder) bringt.

Der Beitrag des ersten Gliedes wurde bereits verschiedentlich behandelt [*6*], [*18*] bis [*21*]. Das vierte und fünfte Glied stellen den wesentlichen Beitrag der Reaktionsenergie dar. Das vierte Glied drückt die Erhöhung der thermodynamischen inneren Energie aus, während das fünfte den Transport dieser erzeugten Energie durch Diffusion behandelt. Diese beiden Größen sollen nun einer numerischen Behandlung, wenn auch approximativ, zugänglich gemacht werden. Es handelt sich dabei um analytische Ausdrücke für die Reaktionsrate K und die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit $\overline{\boldsymbol{V}}$. Letztere kann man unter der Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts sofort aus Gln. (7) und (8) ermitteln, da für diesen Fall ja bekanntlich f gleich der Maxwell-Verteilung

$$f_{k,i}^{(0)}=n_k\,g_i\,\frac{\left(\frac{m_k}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}}}{\sum g_i\,e^{-E_i/kT}}\exp\{-m_k C_k^2/2\,k\,T-E_i/k\,T\},\quad \boldsymbol{C}_k=\boldsymbol{v}_k-\boldsymbol{v}_0, \quad (12)$$

ist. Die Beiträge der Thermodiffusion und der Diffusionsthermik stecken in dem Ausdruck für $\boldsymbol{Q}$. Bevor nun eine analytische Darstellung für K gegeben wird, soll zunächst der Fall des nichtisothermen Plasmas behandelt werden.

In einem nichtisothermen Plasma sind Elektronentemperatur, Ionentemperatur und Gastemperatur verschieden. Während in vielen Fällen Ionen- und Gastemperatur sich nur sehr wenig unterscheiden, kann ein merklicher Unterschied zwischen Elektronen- und Gastemperatur bestehen. Ferner können Fälle auftreten, wo sich die Population innerer Freiheitsgrade nach verschiedenen „Temperaturen" einstellt (z.B. Unterschied zwischen Rotations- und Schwingungstemperatur). Für

solche Fälle kann man die Theorie von WANG CHANG und UHLENBECK [22] anwenden. Diese Theorie wurde zwar für den Fall innerer Freiheitsgrade aufgestellt, jedoch ist ohne Schwierigkeiten eine Anwendung auf verschiedene Translationstemperaturen möglich. Für diesen Fall wird der Drucktensor

$$\mathscr{P} = p \cdot \mathscr{U} - 2\eta \mathscr{S}, \tag{13}$$

wobei $\mathscr{U}$ der Einheitstensor, p der hydrostatische Druck und $\mathscr{S}$ der Schubspannungstensor

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial v_{0\beta}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_{0\alpha}}{\partial x_\beta}\right] - \frac{1}{3}\,\delta_{\alpha\beta}\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{v}_0\right) \tag{14}$$

ist. $\delta_{\alpha\beta}$ ist der Kronecker-Tensor und η die dynamische Viskosität. Man benötigt für jede „Temperatur" einen getrennten Satz der makroskopischen Erhaltungssätze, also z. B. je eine Energiegleichung, Kontinuitätsgleichung usw. für Elektronentemperatur, Ionentemperatur usw. Die Verbindung zwischen zwei solchen Temperaturen wird dann hergestellt durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} n_2 c^{(2)} \left\{\frac{\partial}{\partial t} T^{(2)} + \left(\boldsymbol{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} T^{(2)}\right)\right\} \\ = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\left\{K^{(2)} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} T^{(2)}\right\} + n_2 \frac{c^{(0)}}{\tau_2}\left(T^{(1)} - T^{(2)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Hier ist $c^{(k)}$ der Beitrag der k-ten Komponente zur inneren spezifischen Wärme, n_k die Teilchendichte der k-ten Komponente, $K^{(k)}$ ihr Beitrag zur Wärmeleitung $T^{(k)}$ ihre Temperatur und τ_k die Relaxationszeit. Letztere ist gegeben durch

$$\tau = \frac{5}{2}\,\frac{\frac{3}{2} \cdot c^{(2)}/n \cdot c^{(1)}}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}\,\frac{\sqrt{2}}{\frac{\frac{5}{2}}{\left(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i}\right)} \sum_{ij} g_i g_j e^{-\varepsilon_i - \varepsilon_j} \{(\Delta\varepsilon)^2 \Omega_{ij}^{kl}(0;0)\}}, \tag{16}$$

wobei

$$\Omega_{ij}^{kl}(0;0) = \iiint \gamma^3 e^{-\gamma^2} Q_{ij}^{kl}(g, \Theta, \varphi) \sin\Theta \, d\Theta \, d\varphi \, d\gamma \tag{17}$$

ein Stoßintegral ist. Wie nachfolgend noch gezeigt wird, führt die analytische Darstellung von K ebenfalls auf dieses Stoßintegral, so daß im wesentlichen die Möglichkeit der numerischen Behandlung in der Auswertung dieses Integrals liegt.

Die Reaktionsrate K_{ij} für eine binäre Reaktion vom Typus $A + B \to C + D$ ist bekanntlich [23], [24], [25]

$$K_{ij} = 4\pi \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}}\,\frac{n_i n_j}{\left(\sum_\nu g_\nu e^{-\varepsilon_\nu}\right)_{n_i}\left(\sum_\nu g_\nu e^{-\varepsilon_\nu}\right)_{n_j}} \sum_{ij} g_i g_j \int \gamma^3 e^{-\gamma^2 - \varepsilon_i - \varepsilon_j} Q_{ij}(g)\, d\gamma. \tag{18}$$

Hier ist $Q_{ij}(g)$ der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion, wenn A im Quantenzustand i, B im Quantenzustand j ist. Hier ist wiederum die Annahme lokalen Gleichgewichts gemacht. Ferner sind die g_i die

statistischen Gewichte der Quantenzustände i mit den Energien $\varepsilon_i = E/kT$. γ_{ij} ist die dimensionslose Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner,

$$\gamma_{ij} = \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2kT}}\, \boldsymbol{g}_{ij}; \quad \boldsymbol{g}_{ij} = -\frac{\boldsymbol{P}_j}{m_j} - \frac{\boldsymbol{P}_i}{m_i}, \tag{19}$$

wobei $\mu_{ij} = m_i m_j/(m_i + m_j)$ die reduzierte Masse ist. Die Integration über die Streuwinkel ist in Gl. (18) für die Annahme isotroper Streuung bereits durchgeführt worden. Die Annahme und ihre Berechtigung der *im Mittel* isotropen Streuung in einem Gas ist bereits anderenorts [*6*] diskutiert worden. Gl. (18) kann auch geschrieben werden

$$K_{ij} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}}\, \frac{n_i n_j}{\left(\sum_\nu g_\nu e^{-\varepsilon_\nu}\right)_{n_i} \left(\sum_\nu g_\nu e^{-\varepsilon_\nu}\right)_{n_j}} \sum_{ij} g_i g_j e^{-\varepsilon_i - \varepsilon_j}\, \Omega_{ij}(0;0), \tag{20}$$

wobei $\Omega(0;0)$ wieder das in Gl. (17) angegebene Stoßintegral ist, wobei diesmal aber bereits über die Streuwinkel integriert wurde, also

$$\Omega_{ij}(0;0) = 4\pi \int \gamma^3 e^{-\gamma^2}\, Q_{ij}(g)\, d\gamma. \tag{21}$$

Für den Fall der Ionisierung durch Elektronenstoß hat Elwert [*26*] eine analytische Auswertung dieses Integrals angegeben. Seine Ergebnisse sind

$$K_{\text{ion}} = 2a_0^2 c_2 \sqrt{\pi}\, \alpha\, \zeta_n \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_n}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_H}\right)^{-\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_n} G \cdot n_e n_a, \tag{22}$$

wobei

$$G = (1 - c_3)\left[\varepsilon_n - \varepsilon_n^2 e^{\varepsilon_n} E(\varepsilon_n)\right] + c_3 \tag{23}$$

und $\alpha = e^2/\hbar c$, e = Elementarladung, $\hbar = h/2\pi$, h = Plancksches Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit, ist. c_2 und c_3 sind empirische Konstanten in seiner Gleichung für den Wirkungsquerschnitt

$$Q_{n,\text{ion}} = \pi a_0^2 c_2 \left(\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_n}\right)^2 \zeta_n \frac{U-1}{U}\left[1 + c_3(U-1)\right]. \tag{24}$$

U ist das Verhältnis der kinetischen Energie der Elektronen zur Ionisierungsenergie aus dem n-ten Quantenzustand ε_n, ε_H ist die Ionisierungsenergie für Wasserstoff aus dem Grundzustand, a_0 ist der Bohrsche Radius der ersten Wasserstoffbahn, ζ_n die Zahl der Elektronen in der zu ionisierenden Schale, n_e und n_a die Teilchendichten der Elektronen und der Atome, und

$$E(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-z}}{z}\, dz$$

die Integral-Exponentialfunktion. Die empirischen Konstanten c_2 und c_3 können durch einen Vergleich mit vorhandenen Daten für die Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoß [*27*] bis [*30*] bestimmt werden. Als allgemein verwendbare Werte gibt Elwert $c_2 = 2$, $c_3 = 0{,}3$ an.

K_{ij} ist eine Funktion der Zeit infolge der Zeitabhängigkeit von n_i und n_j. Für eine Reaktion ν-ter Ordnung,

$$A_1 + A_2 + A_3 + \cdots + A_i + \cdots + A_\nu \rightarrow \text{Reaktionsprodukte},$$

wird diese Zeitabhängigkeit durch die Differentialgleichung

$$dc/dt = k_\nu \prod_{i=1}^{\nu} (a_i - c) \tag{25}$$

ausgedrückt. Als Beispiel soll hier die simultane Reaktion (Ionisierung durch Atomstoß in einem ursprünglich einkomponentigen Gas)

$$A_1 + A_1 \rightleftharpoons B_1 + B_2$$

betrachtet werden. (Dieser Spezialfall der Ionisierung gilt, wenn die Teilchen mit derart hohen Geschwindigkeiten stoßen, daß beide Atome A_1 ionisieren und damit ein Ionenpaar $B_1 = A_1^+ + A_1^+$ bilden. B_2 ist dann das entstehende Elektronenpaar.) Nimmt man ferner als Anfangsbedingung gleiche Konzentrationen für B_1 und B_2, und wird die jeweilige Konzentration von B_1 und B_2 mit c bezeichnet (Beschränkung auf einfache Ionisierung), dann lautet die Differentialgleichung

$$dc/dt = k_2^{(+)} (a - 2c) - k_2^{(-)} c^2, \tag{26}$$

mit

$$k_2 = \sqrt{\frac{2\pi k T}{\mu_{12}}} \frac{n^2}{\left(\sum_\nu g_\nu e^{-\varepsilon_\nu}\right)_1 \cdot \left(\sum_\nu g_\nu e^{-\varepsilon_\nu}\right)_2} \sum_{ij} g_i g_j e^{-\varepsilon_i - \varepsilon_j} \Omega_{ij}(0;0), \tag{27}$$

wobei n die Gesamtteilchendichte $n = \sum n_k$ ist. $k_2^{(+)}$ und $k_2^{(-)}$ sind die einander gegenläufigen Reaktionsgeschwindigkeiten. Es ist bekanntlich schwierig, Daten für Wirkungsquerschnitte zu erhalten. Manchmal sind zwar solche für Dissoziationsreaktionen vorhanden, jedoch nicht für die gegenläufige Reaktion (Rekombination). Es soll nun gezeigt werden, daß im Falle gegenläufiger Reaktionen nur die Wirkungsquerschnitte für eine der beiden Reaktionen benötigt werden.

Zunächst soll die Differentialgleichung (26) integriert werden. Mit der Bedingung, daß $c = 0$ für $t = 0$, ist folgt

$$k^{(+)} \cdot t = \frac{1}{2a\sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}} \ln \left| \frac{1 - c \dfrac{4 - \frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}{a\left(2 + \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}\right)}}{1 + c \dfrac{4 - \frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}{a\left(2 - \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}\right)}} \right|$$

oder, nach c aufgelöst,

$$c = a \cdot \frac{\left(2 - \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}\right)\left\{1 - e^{-2a\,k^{(+)}\sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}\cdot t}\right\}}{\left(4 - \frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}\right)\left\{1 - \frac{2 - \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}}{2 + \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}} \cdot e^{-2a\,k^{(+)}\sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}\cdot t}\right\}}. \tag{28}$$

Aus der Bedingung $c_a + c_e + c_i = 1$ (a = Atome, e = Elektronen, i = Ionen) folgt ferner

$$c_a = 1 - 2c_e \quad \text{und} \quad a = 1.$$

Für den Fall des Gleichgewichts, also $t \to \infty$, folgt

$$c_e^{(0)} = \frac{2 - \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}}{4 - \frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}} = \frac{1}{2 + \sqrt{\frac{k^{(-)}}{k^{(+)}}}}, \tag{29}$$

wobei $c_e^{(0)}$ die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen ist. Letztere ist bekanntlich gegeben durch

$$\left(\frac{c_e\,c_i}{c_a}\right)^{(0)} = K^{(0)}, \qquad [c_e^{(0)}]^2 = c_a\,K^{(0)}, \tag{30}$$

wobei $K^{(0)}$ die bekannte Gleichgewichtskonstante ist. Für die Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [*31*], [*32*]. Ein Vergleich von Gln. (29) und (30) liefert sofort einen Zusammenhang von $k^{(-)}/k^{(+)}$ und $K^{(0)}$. Da letztere Größe einfach zu berechnen ist, benötigt man nur eine der beiden gegenläufigen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Ist E_{act} die Aktivierungsenergie und q_0 die Reaktionsenergie, dann ist die Energieproduktion bei einer binären chemischen Reaktion (z.B. Ionisation)

$$\left.\begin{aligned} \sum m_k\,U_k\,K_k &= -\,c_1\,c_2\,E_{\text{act}}\,k^{(+)} + c_3\,c_4\,q_0\,k^{(-)} = \\ &= c_e^2\,q_0\,k^{(-)}\left[1 - (c_a^2/c_e^2)\,(E_{\text{act}}/q_0)\,(k^{(+)}/k^{(-)})\right]. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Damit ist für einen Fall das vierte Glied auf der rechten Seite von Gl. (4) berechnet. Auf ähnliche Weise können andere, auch allgemeinere, Fälle behandelt werden.

Eine analytische Integration des Stoßintegrals $\Omega(0;0)$ wurde bereits in einer Arbeit vom Verfasser und Mitarbeiter [*6*] durchgeführt. Man erhält unter Einführung eines analytischen Querschnittsverlaufs von

$$Q(\gamma) = \alpha\,e^{-\beta\gamma^2}\sum_\sigma b_\sigma\,\gamma^{2\sigma}; \qquad Q(\gamma) = Q(g)\cdot f\left(\frac{k\,T}{\mu}\right) \tag{32}$$

(Reaktion ohne Schwellenenergie, z. B. Rekombination oder Reaktion mit Tunneleffekt) folgenden Ausdruck für das Integral,

$$\int_0^\infty \gamma^{2s+3} e^{-\gamma^2} Q(\gamma)\, d\gamma = \frac{\alpha}{2} \sum_\sigma b_\sigma \frac{(s+\sigma+1)!}{(1+\beta)^{s+\sigma+2}}; \qquad (\sigma = 0, 1, 2 \ldots), \tag{33}$$

und mit dem analytischen Verlauf des Wirkungsquerschnitts,

$$\sum_\sigma a_\sigma \gamma^{-2\sigma}, \qquad (\sigma = 0, 1, 2, \ldots) \tag{34}$$

(Reaktion mit Schwellenenergie) den Ausdruck

$$\int_{\gamma_0}^\infty \gamma^{2s+3} e^{-\gamma^2} Q(\gamma)\, d\gamma = \left\{ \begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_\sigma a_\sigma \big[e^{-\gamma_0^2} \{ \gamma_0^{2(s-\sigma+2)} + (s+1-\sigma)\gamma_0^{2(s-\sigma)} + \\ &\qquad + (s+1-\sigma)(\zeta s - \sigma)\gamma_0^{2(s-\sigma-1)} + \\ &\qquad + \cdots + (s-\sigma+1)!\,\gamma_0^2 + (2-\sigma+1)!\} \big]; \\ &\qquad\qquad (s-\sigma+1 \geq 0), \\ &= \sum_\sigma \frac{a_\sigma}{2} \gamma_0^{2(s-\sigma+2)} E_{\sigma-s-1}(\gamma_0^2); \quad (s-\sigma+1 < 0), \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

für das Stoßintegral. Es hat sich gezeigt [6], daß bereits für wenige Koeffizienten der Entwicklung für den Wirkungsquerschnitt eine recht gute Übereinstimmung der tatsächlichen Werte mit dem analytischen Verlauf erzielt wird.

Zum Schluß soll nun noch kurz die Störung der Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f^{(0)}$ durch Aktivierungsenergie und Reaktionsenergie diskutiert werden. Im Falle kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht gilt

$$f = f^{(0)} [1 + \varphi],$$

wobei $f^{(0)}$ die Maxwell-Verteilung und φ die Störung derselben ist. Es ist zu bedingen, daß $\varphi \ll 1$. Die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung im Falle chemischer Reaktionen wurde von PRIGOGINE und Mitarb. [24], [25] durchgerechnet. Für den Einfluß der Aktivierungsenergie bei einer Reaktion $A + B = C + D$ ergab sich [24] für die Verteilungsfunktion

$$\left.\begin{aligned} f_k &= f_k^{(0)} [1 + \varphi_k] \\ &= n_k \left(\frac{m_k}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m_k C_k^2/2kT} \left[1 - \frac{45}{128} \cdot \frac{kT}{E_{\text{act}}} \left(1 - \frac{4}{3}\left(\frac{m_k C_k^2}{2kT}\right) - \frac{4}{15}\left(\frac{m_k C_k^2}{2kT}\right)^2\right)\right], \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten K' (gestörte Verteilung) zu K (Maxwell-Verteilung),

$$\frac{K'}{K} = \left[1 - \frac{45}{128} \frac{kT}{E_{\text{act}}} \cdot \frac{1}{10}\right]. \tag{37}$$

Der Einfluß der Reaktionsenergie $r_{VT} = q_0/kT$ wurde für die Reaktion

$$A_0 + B \rightarrow A_1 + B$$

(Auslöschung durch Stöße 2. Art) behandelt. In diesem Fall ergab sich für die gestörte Verteilungsfunktion

$$\left.\begin{aligned} f_k = f_k^{(0)}[1+\varphi_k] = n_k\left(\frac{m_k}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m_k C_k^2/2kT} \times \\ \times\left[1+\frac{45}{128}\frac{kT}{E_{\mathrm{act}}} c_{A_0} c_B\left(34 r_{VT} + \frac{1}{6} r_{VT}^2\right)\left(1-\frac{4}{3}\left(\frac{m_k C_k^2}{2kT}\right)-\frac{4}{15}\left(\frac{m_k C_k^2}{2kT}\right)^2\right)\right], \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

und für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten

$$\frac{K'}{K} = \left[1 + \frac{45}{128}\frac{kT}{E_{\mathrm{act}}} c_{A_0} c_B\left(34 r_{VT} + \frac{1}{6} r_{VT}^2\right)\cdot\frac{1}{10}\right]. \quad (39)$$

Es ist hier ersichtlich, daß die Aktivierungsenergie in den meisten Fällen keine sehr merkliche Störung der Verteilungsfunktion zeitigt, während die Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung, die durch Exothermizität hervorgerufen werden, doch mitunter erheblich sein können. Es ist noch zu bemerken, daß die Relation

$$\frac{\Omega'(0;0)}{\Omega(0;0)} = \frac{K'}{K} \quad (40)$$

besteht, die zur Berechnung der Relaxationszeit für eine gestörte Verteilung dienlich ist.

Mit diesen Überlegungen ist das Problem des Energietransports in chemisch reagierenden Gasen in keiner Weise erschöpfend behandelt. Es bleiben noch eine erhebliche Anzahl an Problemen, die der Klärung bedürfen. Jedoch dürfte es immerhin möglich sein, mit Hilfe der hier dargelegten Überlegungen näherungsweise Berechnungen des Energietransports und damit von Temperaturprofilen, Wärmeübergang und ähnliches in chemisch reagierenden Plasmen praktisch zu berechnen.

Literatur

[1] Glasstone, S., K. J. Laidler and H. Eyring: The Theory of Rate Processes. New York: McGraw-Hill 1941. — [2] Golden, S.: J. Chem. Phys. **17**, 620 (1949). — [3] Golden, S., and A.M. Peiser: J. Chem. Phys. **17**, 630 (1949). — [4] Hulburt, H.M., and J.O. Hirschfelder: J. Chem. Phys. **17**, 964 (1949). — [5] Castellan, G.W., and H.M. Hulburt: J. Chem. Phys. **18**, 312 (1950). — [6] Kaeppeler, H. J., and G. Baumann: Irreversible Stochastic Thermodynamics and the Transport Phenomena in a Reacting Plasma. Mitt. Forsch. Inst. Phys. Strahlantr. Nr. 8. Stuttgart: Verlag Flugtechnik/E. v. Olnhausen, Nov. 1956. — [7] Bathnagar, L., E.P. Gross and M. Krook: Phys. Rev. **94**, 511 (1954). — [8] Gross, E.P., and M. Krook: Phys. Rev. **102**, 593 (1956). — [9] Hart, R.W., E.P. Gray and W.H. Guier: Phys. Rev. **101**, 84 (1956). — [10] Rubin, R. J.,

and K.E. SHULER: J. Chem. Phys. **25**, 59 (1956). — [*11*] RUBIN, R. J., and K.E. SHULER: J. Chem. Phys. **25**, 68 (1956). — [*12*] CURTISS, C.F.: J. Chem. Phys. **24**, 225 (1956). — [*13*] MATSEN, F.A.: Phys. Rev. **82**, 766 (1951). — [*14*] BAUER, E.: Phys. Rev. **84**, 315 (1951). — [*15*] BAUER, E.: Phys. Rev. **85**, 277 (1952). — [*16*] BAUER, E.: Res. Rep. CX-17, Div. Electromagn. Res., Inst. Math. Sci., New York Univ., New York 1954. — [*17*] BAUER, E.: J. Chem. Phys. **23**, 1087 (1955). — [*18*] MAECKER, H.: In: Ergeb. exakt. Naturw. **25**, 293 (1951). — [*19*] MEIXNER, J.: Z. Naturforsch. **7**a, 553 (1952). — [*20*] HIRSCHFELDER, J.O.: Rep. WIS-ONR-18, Nav. Res. Lab., Dept. Chem., Univ. Wisconsin, 6 Feb. 1956. — [*21*] HIRSCHFELDER, J.O.: Rep. CM-880, Nav. Res. Lab., Dept. Chem., Univ. Wisconsin, 15 Aug. 1956. — [*22*] WANG CHANG, C.S., and G.E. UHLENBECK: Transport Phenomena in Polyatomic Gases. Rep. CM-681. Ann Arbor: Univ. Michigan 1951. — [*23*] FOWLER, R. H., and E. A. GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics. Cambridge: Univ. Press 1952. — [*24*] PRIGOGINE, I., u. E. XHROUET: Physica, Haag **15**, 913 (1949). — [*25*] PRIGOGINE, I., u. M. MAHIEU: Physica, Haag **16**, 51 (1950). — [*26*] ELWERT, G.: Z. Naturforsch. **7**a, 432, 703 (1952). — [*27*] SEATON, M. J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. **208**, 408 (1951). — [*28*] SEATON, M. J.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **208**, 418 (1951). — [*29*] OTVOS, J.W., and D.P. STEVENSON: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 546 (1956). — [*30*] MASSEY, H.S.W.: In Handbuch der Physik, Bd. 36, S. 307. 1956. — [*31*] KAEPPELER, H. J., u. G. BAUMANN: Astron. Acta **3**, 28 (1957). — [*32*] KAEPPELER, H. J.: Die Verwendung elektronischer Großrechenanlagen zur Berechnung thermodynamischer Funktionen von chemisch reagierenden Gemischen. Vortrag anläßlich des Mathematisch-Technischen Seminars (IBM-Deutschland) in Bad Liebenzell, Febr. 1957.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 435—442 (1957)

From the Theoretical Physics Department, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta, India

Electronic energy bands in model three dimensional lattices

By

AMALKUMAR RAYCHAUDHURI

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

The paper presents a discussion of the energy bands in a three dimensional lattice in which the potential is assumed to have a constant nonvanishing value in a spherical region round each nucleus and vanishes in the interspace. Introducing some simplifying approximations, a relation between the electronic energy and the wave vector is obtained. The case of an ordered diatomic alloy is next considered and the splitting of the bands for such a lattice is clearly brought out. The significance of this result in the theory of antiferromagnetism is pointed out. Lastly it is noted that for our model alloy, the theorem enunciated by SAXON and HUTNER is valid.

1. Introduction

The basic problem in the quantum theory of solids may be considered to be the solution of the appropriate Schrödinger equation:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{1}$$

for the electrons in the crystalline lattice. However as the exact functional form of the potential V on a self consistent approximation is not known and would in any case be extremely complicated, a rigorous analytical solution of eq. (1) seems altogether out of the question. Hence one is led to adopt one of two alternative procedures. Either one tries to get a solution for a particular case by numerical methods, utilising, as the need arises, some empirical observational data; or one considers some simplified model so that an analytical attack on eq. (1) becomes feasible. Either of the two procedures has its relative advantages: while the first method allows one to put the theory to quantitative tests in individual cases, the second procedure permits one to conjecture generalised theorems and results.

So far the models that have been studied are almost exclusively one dimensional as this considerably simplifies the mathematics of the problem. However a three dimensional model would be more realistic and ENGELMANN (1956) has recently considered such a model and has obtained a relation between the energy E and the wave vector K under some simplifying circumstances. In the present paper we shall first of all

deduce ENGELMANN's relation in a more satisfactory manner utilising a lesser number of approximations. We next pass over to the discussion of the ordered diatomic lattice.

2. The Relation between the Energy E and the Wave Vector K

We write the solution of eq. (1) in the Bloch form:

$$\psi = e^{iK\mathfrak{r}}\, u(\mathfrak{r}) \tag{2}$$

where u is periodic with the periodicity of the lattice. It is now easy to transform eq. (1) into an integral equation (KOHN and ROSTOKER, 1954):

$$\psi(\mathfrak{r}) = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int\limits_{\text{unit cell.}} G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\, V(\mathfrak{r}')\, \psi(\mathfrak{r}')\, d\mathfrak{r}' \tag{3}$$

where the GREEN's function $G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ is given by

$$G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \sum_S e^{iK\mathfrak{r}_S} \frac{e^{ix|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}_S|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}_S|} \tag{4}$$

where r_S is a lattice vector and the summation extends over all such vectors, and $x^2 = E \cdot 8\pi^2 m/h^2$.

We now assume for our model lattice a potential function which is constant within a sphere of radius "b" round each lattice point and vanishes in the interspace (cf. ENGELMANN, 1956):

$$\left.\begin{aligned} V(\mathfrak{r}) &= V = \text{const}\ (|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_S| < b) \\ V(\mathfrak{r}) &= 0 \qquad\qquad (|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_S| > b)\,. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

With the help of GREEN's theorem it is now possible to transform the volume integral of eq. (2) into a surface integral and we obtain:

$$\int\limits_{|\mathfrak{r}'|=b} \left[G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') \frac{\partial \psi(\mathfrak{r}')}{\partial r'} - \psi(\mathfrak{r}') \frac{\partial G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')}{\partial r'} \right] ds' = 0 \qquad (r < b) \tag{6}$$

where the integration is over the surface of the sphere $|r'| = b$. Again for $|\mathfrak{r}| < b$, we have from eqs. (5) and (1),

$$\psi(\mathfrak{r}) = \sum \beta_{lm}\, j_l(x_i r)\, Y_{lm}(\vartheta, \Phi) \tag{7}$$

where

$$j_l(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(x); \qquad x_i^2 = 8\pi^2 m(E + Ve)/h^2 \tag{8}$$

and Y_{lm}'s are the normalised spherical harmonics.

Also, we have the well known formulae (WATSON, 1944):

$$\frac{\operatorname{Sin} K|\mathfrak{r}-\mathfrak{a}|}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{a}|} = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)\, j_m(Ka)\, j_m(Kr)\, P_m(\operatorname{Cos}\vartheta) \tag{9}$$

$$\frac{\operatorname{Cos} K|\mathfrak{r}-\mathfrak{a}|}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{a}|} = \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)(-1)^m\, n_m(Ka)\, j_m(Kr)\, P_m(\operatorname{Cos}\vartheta) \tag{10}$$

where ϑ is the angle between the vectors $\mathfrak{r}$ and $\mathfrak{a}$, and

$$n_m(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} J_{-m-\frac{1}{2}}(x). \tag{11}$$

Also,

$$\left.\begin{aligned} & j_L(x\,|\,\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|)\, Y_{LM}(\Theta, \Phi) \\ & = \frac{4\pi}{i^L} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} i^{l-l'} C_{LM,lm,l'm'}\, j_l(xr)\, j_{l'}(xr')\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\, Y^*_{l'm'}(\vartheta', \varphi') \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

where Θ, Φ are the angles of the vector $(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')$ and

$$C = \int Y_{LM}(\vartheta, \varphi)\, Y^*_{lm}(\vartheta, \varphi)\, Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi)\, 2\pi \operatorname{Sin}\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{13}$$

Using these formulae in eq. (4), we get

$$\left.\begin{aligned} G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') &= -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ix|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} - \frac{1}{4\pi}\sum_S{}' e^{iK\mathfrak{r}_S}\frac{e^{ix|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}_S|}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'-\mathfrak{r}_S|} \\ &= -x\sum_{l,m} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\, j_l(xr)\, \alpha_{lm}(r') - \\ &\quad - \frac{4\pi x}{i^L}\sum_S{}' e^{iK\mathfrak{r}_S}\, \alpha_{LM}(\mathfrak{r}_S)\, i^{l-l'}\, j_l(xr)\, j_{l'}(xr')\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \times \\ &\quad \times Y^*_{l'm'}(\vartheta', \varphi')\, C_{LM,lm,l'm'}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

$$\alpha_{lm}(r) = [(-1)^l n_l(xr) + i j_l(xr)]\, Y^*_{lm}(\vartheta, \varphi) \tag{15}$$

where the prime over the summation indicates that the term $\mathfrak{r}_S = 0$ is to be omitted.

Substituting eqs. (14) and (7) in eq. (6) we get, remembering the orthogonality and normalisation properties of Y_{lm}'s the system of equations:

$$\left.\begin{aligned} & \beta_{lm}[j_l(x_i b)\, f'_l(xb) - j'_l(x_i b)\, f_l(xb)] + \\ & \qquad + \frac{4\pi}{i^L}\sum_{LM,l'm',S}{}' \beta_{l'm'}\, e^{iK\mathfrak{r}_S}\, \alpha_{LM}(\mathfrak{r}_S)\, i^{l-l'}\, C_{LM,lm,l'm'} \times \\ & \qquad \times\{j_l(x_i b)\, j'_{l'}(xb) - j'_l(x_i b)\, j_{l'}(xb)\} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

where

$$f_l(xb) = n_l(xb)\,(-1)^l + i j_l(xb)$$

dashes indicating differentiation with respect to r.

It is clear that the condition of consistency of these equations would require the vanishing of the infinite determinant of the coefficients. But if one has to consider this determinant involving lattice sums, then the advantages of the study of a simplified model would be anything but lost. However it is known that for a large group of metals one can take

as a legitimate approximation ψ to be spherically symmetric in the neighbourhood of the nuclei. In that case, only $\beta_{00} \neq 0$, and one gets from eq. (16)

$$\sum{}' e^{iK\mathfrak{r}_S} \frac{e^{ix r_S}}{x r_S} = - \frac{e^{ixb}(i\,x \operatorname{Sin} x_i b - x_i \operatorname{Cos} x_i b)}{(x \operatorname{Sin} x_i b \operatorname{Cos} x b - x_i \operatorname{Cos} x_i b \operatorname{Sin} x b)} \tag{17}$$

[cf. ENGELMANN, 1956; eq. (2·9)].

Separating the above equation into real and imaginary parts, one gets (for $E > 0$, x is real):

$$\sum_S{}' \frac{\operatorname{Cos} K\mathfrak{r}_S \operatorname{Cos} x r_S}{x r_S} = \frac{x_i \operatorname{Cos} x b \operatorname{Cos} x_i b + x \operatorname{Sin} x b \operatorname{Sin} x_i b}{x \operatorname{Cos} x b \operatorname{Sin} x_i b - x_i \operatorname{Sin} x b \operatorname{Cos} x_i b} \tag{18}$$

$$\sum \frac{\operatorname{Sin} x r_S \operatorname{Cos} K\mathfrak{r}_S}{x r_S} = 0 \tag{19}$$

(the terms involving $\operatorname{Sin} K\mathfrak{r}_S$ when summed vanish as for every $\mathfrak{r}_S$ we have another lattice vector $-\mathfrak{r}_S$). Eq. (19) may easily be shown to be identically satisfied (see, in this connection, KOHN and ROSTOKER, 1954; specially appendix 2) and hence does not place any restriction on E. Eq. (18) gives the requisite relation between the energy and the vector K.

For, $E < 0$, x is imaginary and one gets from eq. (17), with $x' = -ix$,

$$\sum{}' e^{iK\mathfrak{r}_S} \frac{e^{-x' r_S}}{x' r_S} = \frac{e^{-x'b}(x' \operatorname{Sin} x_i b + x_i \operatorname{Cos} x_i b)}{x' \operatorname{Sin} x_i b \operatorname{Cosh} x' b - x_i \operatorname{Cos} x_i b \operatorname{Sinh} x' b} \tag{20}$$

Eq. (20) may be further simplified if one retains only the terms involving the nearest neighbours — such an approximation would be mathematically justified by the occurrence of the exponential factor $\exp(-x' r_S)$. One then gets for a simple cubic lattice,

$$\left.\begin{aligned} &2(\operatorname{Cos} K_x a + \operatorname{Cos} K_y a + \operatorname{Cos} K_z a) \\ &\quad = \frac{e^{x'(a-b)}(x' \operatorname{Sin} x_i b + x_i \operatorname{Cos} x_i b)\, x' a}{(x' \operatorname{Sin} x_i b \operatorname{Cosh} x' b - x_i \operatorname{Cos} x_i b \operatorname{Sinh} x' b)} = f(x', x_i) \text{ (say)}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

We may note further that even if we change over to any nonconstant but spherically symmetric potential in the region round the nuclei, the only change that will be brought about in eq. (21) is in the form of $f(x', x_i)$, the expression on the right would however remain unaffected. It is interesting to note also the similarity between eq. (21) and the $E - K$ relation deduced by BLOCH (1928) on the tight-binding approximation.

3. The Case of a Diatomic Lattice

We next consider an ordered diatomic lattice of two types of atoms alternately arranged on a simple lattice. The GREEN's function $G(r, r')$ is still given by (4) but now the primitive translations have twice their previous values and the lattice vectors are correspondingly changed.

As in the previous section we assume that the potential vanishes except for a region about each nucleus. However the radius of this region as also the magnitude of the potential would conceivably be different for the two distinct types of nuclei. Further, within an elementary cell of side lengths $2a$ there would be eight such spherical regions of nonvanishing potential and thus in transforming from the volume integral of eq. (2) into surface integral, we now get

$$\left.\begin{aligned}\sum_{\beta}\int\left[G(\mathfrak{r}_\alpha,\mathfrak{r}'_\beta)\frac{\partial\psi(\mathfrak{r}_\alpha,\mathfrak{r}'_\beta)}{\partial r'_\beta}-\psi(\mathfrak{r}_\alpha,\mathfrak{r}'_\beta)\frac{\partial G(\mathfrak{r}_\alpha,\mathfrak{r}'_\beta)}{\partial r'_\beta}\right]ds'_\beta=0\\ (\alpha=1,2,\ldots,8;\ \beta=1,2,\ldots,8)\end{aligned}\right\}\tag{22}$$

where the integration extends over the surface of the sphere $|(r'_\beta-a_\beta)|=b_\beta$, a_β being the position of the βth nucleus in the elementary cube, b_β the radius of the nonvanishing potential sphere about it and the summation extends over all the eight nuclei in the elementary cube, the point r_α lying within any of the eight spheres (αth sphere).

Now,

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{r}_\alpha-\mathfrak{r}'_\beta&=\mathfrak{a}_\alpha+\mathfrak{r}_i-\mathfrak{a}_\beta-\mathfrak{r}'_i\\ &=\mathfrak{r}_i-\mathfrak{r}'_i-\mathfrak{d}_{\alpha\beta}\end{aligned}\right\}\tag{23}$$

where the index i indicates the position of a point relative to the centre of the sphere in which it is situated and $\mathfrak{d}_{\alpha\beta}$ is the vector joining the αth nucleus to the βth nucleus.

We now assume as in the previous section that within each of the nonvanishing potential spheres the wave function may be approximately taken to be spherically symmetric i.e.,

$$\left.\begin{aligned}\psi(r_\alpha)&=c_\alpha j_0(x_\alpha r_i)\\ \alpha&=1,2,\ldots,8;\ x_\alpha^2=8\pi^2m(E+V_\alpha e)/h^2.\end{aligned}\right\}\tag{24}$$

Now proceeding exactly as in the previous section, we get

$$\sum_{\beta}c_\beta A_{\alpha\beta}=0;\qquad(\alpha,\beta=1,2,\ldots,8)\tag{25}$$

where

$$\left.\begin{aligned}A_{\alpha\beta}&=\sum_{S}e^{iK\mathfrak{r}_S}\frac{e^{ix|\mathfrak{r}_S+\mathfrak{d}_{\alpha\beta}|}}{x|\mathfrak{r}_S+\mathfrak{d}_{\alpha\beta}|}\left[j'_0(x_\beta b_\beta)j_0(x b_\beta)-j_0(x_\beta b_\beta)j'_0(x b_\beta)\right]\\ &\qquad\qquad(\text{for }\alpha\neq\beta)\\ A_{\alpha\alpha}&=\left[j'_0(x_\alpha b_\alpha)\frac{e^{ix b_\alpha}}{x b_\alpha}-j_0(x_\alpha b_\alpha)\left\{\frac{d}{dr'}\left(\frac{e^{ix_\alpha r'}}{x_\alpha r'}\right)\right\}_{r'=b_\alpha}\right]+\\ &\quad+\sum e^{iK\mathfrak{r}_S}\frac{e^{ix\mathfrak{r}_S}}{x\mathfrak{r}_S}\left[j'_0(x_\alpha b_\alpha)j_0(x b_\alpha)-j_0(x_\alpha b_\alpha)j'_0(x b_\alpha)\right].\end{aligned}\right\}\tag{26}$$

Now the 8×8 determinant giving the condition for the nonvanishing of all the c_α's is extremely complicated if we take the general expressions

for $A_{\alpha\beta}$. However if we retain only the terms involving nearest neighbours as is more or less justified for $E<0$, the determinant somewhat simplifies and we can deduce some interesting conclusions. Numbering the nuclei within the elementary cube as in the following table:

Serial No. of Nucleus	1	2	3	4	5	6	7	8
Coordinates	000	$a00$	$aa0$	$0a0$	$0aa$	$00a$	$a0a$	aaa

we get

$$\begin{vmatrix} A & a & 0 & b & 0 & c & 0 & 0 \\ d & B & b & 0 & 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & e & A & d & 0 & 0 & 0 & c \\ e & 0 & a & B & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f & A & e & 0 & a \\ f & 0 & 0 & 0 & b & B & a & 0 \\ 0 & f & 0 & 0 & 0 & d & A & b \\ 0 & 0 & f & 0 & d & 0 & e & B \end{vmatrix} = 0 \tag{27}$$

where

$$\left.\begin{aligned} A = f(x', x_\alpha) &= \frac{e^{x'(a-b_\alpha)}\,(x' \sin x_\alpha b_\alpha + x_\alpha \operatorname{Cos} x_\alpha b_\alpha)\, x' a}{(x' \operatorname{Sin} x_\alpha b_\alpha \operatorname{Cosh} x' b_\alpha - x_\alpha \operatorname{Cos} x_\alpha b_\alpha \operatorname{Sinh} x' b_\alpha)} \\ B = f(x', x_\beta) &= \cdots \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

$$\begin{aligned} a &= 1 + e^{2iK_x a} & d &= 1 + e^{-2iK_x a} \\ b &= 1 + e^{2iK_y a} & e &= 1 + e^{-2iK_y a} \\ c &= 1 + e^{2iK_z a} & f &= 1 + e^{-2iK_z a}. \end{aligned} \tag{29}$$

Evaluating this determinant we get:

$$(x-\alpha)(x-\beta)(x-\gamma)(x-\delta) = 0 \tag{30}$$

where

$$\left.\begin{aligned} x &= A \cdot B = f(x', x_\alpha)\, f(x', x_\beta) \\ \alpha &= 4(\operatorname{Cos} K_x a + \operatorname{Cos} K_y a + \operatorname{Cos} K_z a)^2 \\ \beta &= 4(-\operatorname{Cos} K_x a + \operatorname{Cos} K_y a + \operatorname{Cos} K_z a)^2 \\ \gamma &= 4(\operatorname{Cos} K_x a - \operatorname{Cos} K_y a + \operatorname{Cos} K_z a)^2 \\ \delta &= 4(\operatorname{Cos} K_x a + \operatorname{Cos} K_y a - \operatorname{Cos} K_z a)^2. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Hence, we must have,

$$\left.\begin{aligned} \text{either} \quad & x-\alpha = 0 \\ \text{or,} \quad & x-\beta = 0 \\ \text{or,} \quad & x-\gamma = 0 \\ \text{or,} \quad & x-\delta = 0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Eq. (32) shows that unlike the monoatomic case, the energy is no longer uniquely determined by the vector K. The significance of this is not far to seek. Referring back to eqs. (27) and (25), we find that to each K there belong eight different states in the following manner: in going from a nucleus α to the neighbouring nucleus β, the wave function, besides being multiplied by the factor $\exp iK\, d_{\alpha\beta}(A/B)^{\frac{1}{2}}$, may or may not change its sign. Thus along each of the three basic directions there are two possibilities and these combined together give eight possibilities in all for any particular K. Each of the energies given by eq. (32) is doubly degenerate e.g. for $x=\alpha$ either there is no change of sign along any axis or there is change along each. Similarly for $x=\beta$ we may have (i) a change in sign only along x axis and no change along the other two or (ii) vice versa; and so on for $x=\gamma$ and $x=\delta$. Going over to the special case when the nuclei α and β are identical (monoatomic lattice) we find that the Bloch condition with period "a" is satisfied only for one of the eigenfunctions belonging to $x=\alpha$; thus in this case the state is uniquely determined by the K-vector.

Again it may be noted that for the simple monoatomic lattice the first Brillouin zone is defined by $-\pi \leq a(K_x, K_y, K_z) \leq \pi$ and thus has the volume (in K-space) $=(2\pi/a)^3$; however for our model diatomic lattice, the zone would be given by $-\pi \leq 2a(K_x, K_y, K_z) \leq \pi$ and thus the volume would be $(\pi/a)^3$ i.e., 1/8th of the previous value. But the total number of states must be the same (being in either case equal to the total number of atoms) and this is secured by the eightfold eigenfunctions belonging to each K.

From eq. (21) we see that in a lattice of a single type of atoms, a particular energy value E (i.e., x') will be permitted or forbidden according as $|f(x', x_i)| \leq 6$ or >6. Going over to eq. (32), it is easy to see that in the diatomic lattice even if the above relation be satisfied for both x_α and x_β, the energy E may be forbidden if $f(x', x_\alpha)$ and $f(x', x_\beta)$ be of opposite signs. However with $x_\alpha \neq x_\beta$ such an eventuality is seen to arise whenever x' lies between $(-x_\alpha \operatorname{Cot} x_\alpha b_\alpha)$ and $(-x_\beta \operatorname{Cot} x_\beta b_\beta)$. In these regions of x', $|f(x', x_\alpha)|$ is however small, so that we see that the continuous of the monoatomic lattice is split up into two parts.

Such a splitting up has been conjectured in case of antiferromagnetics where electrons of opposite spins are presumed to accumulate in the neighbourhood of alternate nuclei. In such a lattice the Hartree-Fock potential (which includes exchange and is thus spin sensitive) would be different near alternate nuclei. (Slater, 1951.) Such a situation is closely represented by the model of a diatomic lattice with different values of V and b that we have discussed.

It is interesting also to note that for our model the Saxon-Hutner theorem holds good. Saxon and Hutner (1949) enunciated the theorem

that if an energy value E be forbidden in each of the lattices of two different types of atoms, it would be forbidden in an alloy of the two as well. LUTTINGER (1951) gave a proof of the theorem for a chain lattice of δ-function potentials. Later however KERNER (1954) showed that the theorem is not generally true even for chain lattices with more general potential distributions.

We note that if an energy $E(x')$ be forbidden for the lattices of both types of atoms then $|f(x', x_\alpha)| > 6$ and $|f(x', x_\beta)| > 6$, so that $|f(x', x_\alpha) \cdot f(x', x_\beta)| = |x| > 36$ Eqs. (32) and (31) then show that $E(x')$ will be forbidden in our model alloy as well.

References

BLOCH, F.: Z. Physik **52**, 555 (1928). — ENGELMANN, F.: Z. Physik **145**, 430 (1956). — KERNER, E. H.: Phys. Rev. **95**, 687 (1954). — KOHN, W., and N. ROSTOKER: Phys. Rev. **94**, 1111 (1954). — LUTTINGER, J. M.: Philips Res. Rep. **6**, 303 (1951). — SAXON, D. S., and R. A. HUTNER: Philips Res. Rep. **4**, 81 (1949). — SLATER, J. C.: Phys. Rev. **92**, 538 (1951). — WATSON, G. N.: A Treatise on the Theory of Bessel Functions, p. 366. Cambridge: University Press 1944.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 443—453 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

Invariante Flächen der Elektrodynamik

Von

MAX KOHLER

(Eingegangen am 9. April 1957)

Die 4-dimensional formulierte Elektrodynamik des Vakuum wird nach geometrisch deutbaren Elementen durchmustert. Im §2 erfolgt eine Darstellung des elektromagnetischen Feldes durch skalare Größen. Eingehend wird der praktisch wichtige Spezialfall untersucht, wo im ganzen Feld das skalare Produkt $\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{B}$ verschwindet. Für diesen Fall wird die Existenz von invarianten 2-dimensionalen Flächen in der Raum-Zeit-Welt nachgewiesen, die ein Feld schon weitgehend charakterisieren. Die Existenz dieser Flächenschar ist unabhängig von speziellen Annahmen über die Viererstromdichte, sofern nur im ganzen Felde $\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{B}$ Null ist. Die Aussage ist auch noch in der Elektrodynamik der allgemeinen Relativitätstheorie richtig. Für Lösungen der strom- und ladungsfreien Maxwellschen Gleichungen existieren neben den erwähnten Flächen noch dazu orthogonale Flächen von ebenfalls invariantem Charakter. Durch jeden Weltpunkt hat man im allgemeinen eine Fläche der einen Schar und eine dazu orthogonale der zweiten Schar, die nur den betrachteten Weltpunkt gemeinsam haben. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß sich diese beiden Flächen längs einer Kurve schneiden. Dann ist diese eine geodätische Nullinie. Im §5 werden einige Beispiele behandelt.

Einleitung

Bei der 4-dimensionalen Formulierung der Elektrodynamik im Vakuum spielen antisymmetrische Tensoren 2. Stufe eine wesentliche Rolle. Solche Tensoren kommen bevorzugt auch in der Flächentheorie 2-dimensionaler Flächen in höherdimensionalen Räumen als sog. Plücker-Tensoren vor. Es ist daher zu vermuten, daß die Elektrodynamik des Vakuum wesentliche Elemente enthält, die einer rein geometrischen Interpretation fähig sind. In ähnlicher Weise ist die relativistische Mechanik des Massenpunktes aufs engste mit der Kurventheorie in 4 Dimensionen verknüpft. Der tiefere Grund für den engen Zusammenhang von Punktmechanik und Kurventheorie ist die Invarianz beider Theorien gegenüber der Bewegungsgruppe in 4 Dimensionen. Wenn man nach Zusammenhängen zwischen der Maxwellschen Elektrodynamik und der Flächentheorie in 4 Dimensionen sucht, so ist zu beachten, daß die Elektrodynamik im Vakuum nicht nur invariant ist gegenüber der Bewegungsgruppe in 4 Dimensionen, sondern auch hinsichtlich der 5-parametrigen konformen Gruppe in 4 Dimensionen. Enge Beziehungen werden also nur zwischen der Elektrodynamik

und der Theorie der Flächen in der konformen Geometrie bestehen. Die vorliegende Untersuchung verfolgt die Absicht, die Elektrodynamik des Vakuum nach geometrisch deutbaren Elementen zu durchmustern. Einige der gewonnenen Ergebnisse sind auch für sehr viel allgemeinere elektrodynamische Theorien als die Maxwellsche noch richtig. Auf die Frage der Erweiterung elektromagnetischer Theorieen soll nicht eingegangen werden. Sicherlich ist aber die Kenntnis geometrisch deutbarer Aussagen der bestehenden Theorie für mögliche Erweiterungen von Bedeutung, insbesondere für die Entwicklung einheitlicher Feldtheorien.

§ 1. Problemstellung

Den ersten Hinweis auf geometrisch deutbare Elemente der 4-dimensionalen Elektrodynamik gab A. SOMMERFELD [*1*], indem er zeigte, daß man den Sechservektor des elektromagnetischen Feldes durch zwei zueinander senkrechte Ebenenstücke in der Raum-Zeit-Welt darstellen kann. Der Begriff Orthogonalität von Vektoren und Flächen ist auch in der konformen Geometrie invariant. Betrachten wir nun ein Feld, so haben wir in jedem Weltpunkt eines gewissen Raum-Zeit-Bereichs einen Sechservektor und damit nach SOMMERFELD zwei zueinander senkrechte Ebenen. Es entsteht nun die Frage, ob diese Ebenen als Tangential- oder Normalebenen von Flächen im 4-dimensionalen Raum angesehen werden können. Es wird sich zeigen, daß dies bei einer großen Klasse von Lösungen der Maxwellschen Gleichungen tatsächlich der Fall ist. Diese Flächen haben eine invariante Bedeutung und charakterisieren Lösungen der Maxwellschen Gleichungen schon weitgehend.

§ 2. Darstellung des Feldes durch skalare Funktionen

Bei Benutzung von Gaussschen Einheiten lassen sich die Maxwellschen Gleichungen bekanntlich so schreiben:

$$\frac{\partial M_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial M_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial M_{kl}}{\partial x_i} = 0 \quad (i, k, l = 1, 2, 3, 4) \tag{1a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{-g}} \cdot \frac{\partial (\sqrt{-g}\, M^{ik})}{\partial x_k} = \frac{4\pi}{c} P^i \quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{1b}$$

Diese Gleichungen sind auch in der allgemeinen Relativitätstheorie noch richtig [*2*]. Darin sind M_{ik} die Komponenten des Sechservektors des elektromagnetischen Feldes, P^i die der Viererstromdichte. Die Gln. (1a) sind Bedingungsgleichungen für die M_{ik}, während man die Gln. (1b) als Definitionsgleichungen der Viererstromdichte ansehen kann, deren Viererdivergenz verschwindet.

Die Gln. (1a) sind nun bekanntlich die Integrabilitätsbedingungen dafür, daß ein Viererpotential Φ_i existiert, derart, daß:

$$M_{ik} = \mathrm{Rot}_{ik}\, \Phi. \tag{2}$$

Die Linearform

$$\omega = \Phi_k\, dx^k \tag{3}$$

ist eine Invariante. Das Viererpotential ist bekanntlich nur bis auf eine Eichtransformation

$$\Phi'_k = \Phi_k + \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \tag{4}$$

bei beliebiger Funktion φ bestimmt. Dies äußert sich in der Linearform (3) darin, daß letztere nur bis auf totales Differential festliegt.

Nun benutzen wir einige Aussagen der Theorie der Pfaffschen Formen. Die Linearform (3) ist eine solche. Hat eine Pfaffsche Form die Gestalt

$$\omega' = g_1 \cdot df_1 + g_2 \cdot df_2 + \cdots + g_m \cdot df_m, \tag{5}$$

wo die f_α und g_α $(\alpha = 1, 2, \ldots m)$ irgendwelche Funktionen der Weltkoordinaten sind, so läßt sich diese Form nach Pfaff auf eine Mindestzahl von Funktionen f und g reduzieren (siehe z. B. [3]). Ist s die Klasse der Pfaffschen Form, so lautet die kanonische Form des Pfaffschen Ausdrucks

$$\omega' = \xi_1 d\eta_1 + \cdots + \xi_p d\eta_p \qquad \text{falls} \quad s = 2p, \tag{6a}$$

$$\omega' = \xi_1 d\eta_1 + \cdots + \xi_p d\eta_p + d\xi_{p+1} \qquad \text{wenn} \quad s = 2p + 1. \tag{6b}$$

Dabei ist die Klasse der Pfaffschen Form gleich dem Rang der Matrix

$$(a_{ik}, a_i),$$

wobei

$$a_{ik} = \frac{\partial a_k}{\partial x_i} - \frac{\partial a_i}{\partial x_k}, \qquad a_i = \sum_{\alpha+1}^{m} g_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i}. \tag{7}$$

In (6a, b) sind ξ_α und η_α bestimmbare Funktionen der 4 Koordinaten. Die Gln. (6) besagen ausführlich geschrieben:

$$\sum_{\alpha=1}^{m} g_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \sum_{\alpha=1}^{p} \xi_\alpha \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial x_i} \qquad \text{für} \quad s = 2p,$$

$$\sum_{\alpha=1}^{m} g_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \sum_{\alpha=1}^{p} \xi_\alpha \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\partial \xi_{p+1}}{\partial x_i} \qquad \text{für} \quad s = 2p + 1.$$

Weiter besagt die Theorie der Pfaffschen Formen, daß die Funktionen ξ_α und η_α $(\alpha = 1, 2, \ldots p)$ voneinander unabhängig sind.

Diese Aussagen der Theorie Pfaffscher Formen wenden wir nun auf unsere Linearform (3) an. Die a_{ik} in (7) sind jetzt identisch mit den M_{ik} und es ist: $g_k = \Phi_k$ und $f_k = x_k$ $(k = 1, 2, 3, 4)$. Wir haben also 8 Funktionen f und g. Weiter ist $a_i = \Phi_i$ [nach (7)]. Ist nun s der Rang der Matrix (M_{ik}, Φ_i), so können wir also Funktionen $\xi_1, \ldots \xi_p$ und $\eta_1, \ldots \eta_p$ finden, daß

$$\left.\begin{aligned} &\omega = \Phi_k \cdot dx^k = \xi_1 d\eta_1 + \cdots + \xi_p d\eta_p \quad \text{für} \quad s = 2p \\ \text{und} \quad &\omega = \xi_1 d\eta_1 + \cdots + \xi_p d\eta_p + d\xi_{p+1} \quad \text{für} \quad s = 2p + 1. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Da es physikalisch nur auf das Feld M_{ik} ankommt, spielt ein vollständiges Differential in der Linearform ω keine Rolle. Es kann durch eine Eichtransformation beseitigt werden. Wir können uns daher auf die Betrachtung von geradzahligem s beschränken. Da die Klasse der Pfaffschen Form in diesen Fällen mit dem Rang der Matrix (M_{ik}) identisch ist und $s = 0$ ohne Interesse ist, bleiben nur die beiden Fälle $s = 2$ und $s = 4$ zu betrachten. In diesen beiden Fällen wird

$$\omega = \xi_1 d\eta_1 \qquad (s = 2) \tag{9a}$$

und

$$\omega = \xi_1 d\eta_1 + \xi_2 d\eta_2 \quad (s = 4). \tag{9b}$$

Dabei sind die $\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2$ voneinander unabhängige Funktionen. Entwickelt man die Differentiale, so folgt

$$\left.\begin{aligned} \Phi_i &= \xi_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i} \\ M_{ik} &= \frac{\partial \xi_1}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_1}{\partial x_k} - \frac{\partial \xi_1}{\partial x_k} \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i} \end{aligned}\right\} \quad (s = 2) \tag{10a}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \Phi_i &= \xi_1 \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i} + \xi_2 \frac{\partial \eta_2}{\partial x_i} \\ M_{ik} &= \frac{\partial \xi_1}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_1}{\partial x_k} - \frac{\partial \xi_1}{\partial x_k} \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i} + \frac{\partial \xi_2}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_2}{\partial x_k} - \frac{\partial \xi_2}{\partial x_k} \frac{\partial \eta_2}{\partial x_i} \end{aligned}\right\} \quad (s = 4). \tag{10b}$$

Aus der Invarianz der Gln. (10) gegenüber Koordinatentransformationen folgt der skalare Charakter der $2p$-Funktionen ξ_α und η_α.

Durch ein vorgegebenes Feld M_{ik} sind die Skalare ξ_α und η_α aber nicht eindeutig festgelegt. Ist ξ'_α und η'_α ein zweites System von solchen Funktionen, so besteht die Identität:

$$\sum_{\alpha=1}^{p} \xi_\alpha \cdot d\eta_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{p} \xi'_\alpha d\eta'_\alpha. \tag{11}$$

Wir erhalten nun alle Systeme von solchen Funktionen aus einem einzigen System, wenn wir die Funktionen dieses Systems allen homogenen kanonischen Transformationen in den $2p$-Variablen ξ_α und η_α $(\alpha = 1, \ldots p)$ unterwerfen. Im Falle von $s = 2$ hat man alle homogenen kanonischen Transformationen in 2 und im Falle $s = 4$ alle Transformationen in 4 Variablen zu betrachten.

Diese Transformationen sind keine Koordinatentransformationen, sondern Objekttransformationen, bei denen Skalare in andere Skalare transformiert werden. Der Sechservektor M_{ik} bleibt bei diesen Transformationen unverändert.

Durch (10a) und (10b) ist der Feldvektor M_{ik} durch skalare Größen ausgedrückt. Diese Darstellung ist nichtlinear, daher bei vielen Fragestellungen sicherlich der linearen Darstellung durch das Viererpotential unterlegen. Für unsere Zwecke ist sie jedoch besonders geeignet, wie wir sehen werden.

§ 3. Die invarianten Flächen im Falle s = 2

Im folgenden wollen wir uns nur mit dem einfachsten Falle $s = 2$ beschäftigen. In diesem Falle ist der Feldvektor M_{ik} bekanntlich ein Plücker-Tensor, für den die Relation erfüllt ist:

$$M_{12} M_{34} + M_{13} M_{42} + M_{14} M_{23} = 0. \tag{12}$$

Physikalisch heißt dies, daß der elektrische Vektor in jedem Raumpunkt und zu jeder Zeit auf dem magnetischen Vektor senkrecht steht

$$\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{B} = 0. \tag{13}$$

Zu diesem Typ von elektromagnetischen Feldern gehören fast alle praktisch wichtigen Felder.

Betrachten wir einen Weltpunkt mit seinem Plücker-Tensor M_{ik}. Sind dx^k die Komponenten eines Linienelementes, das senkrecht steht zu der Ebene durch den betrachteten Weltpunkt, deren Stellung durch die Komponenten M_{ik} gegeben ist, so bestehen die Gleichungen

$$M_{ik}\, dx^k = 0 \qquad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{14}$$

Wenn diese Linienelemente sich zu 2-dimensionalen Flächen vereinigen lassen sollen, so muß das System (14) von totalen Differentialgleichungen vollständig integrierbar sein. Dies ist aber für $s = 2$ stets der Fall. Denn mit (10a) folgt für (14)

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial x_i}\, d\eta_1 - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i}\, d\xi_1 = 0.$$

Da der Rang der Matrix $\left(\frac{\partial \xi_1}{\partial x_i}, \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i}\right)$ gleich 2 ist, können wir aus diesen Gleichungen folgern

$$d\xi_1 = 0 \qquad \text{und} \qquad d\eta_1 = 0,$$

oder

$$\xi_1 = \text{const} \quad \text{und} \quad \eta_1 = \text{const}. \tag{15}$$

Wir haben so eine 2fach unendliche Schar von 2-dimensionalen Flächen gefunden. Durch jeden Weltpunkt geht im allgemeinen gerade eine Fläche der Schar, deren Gleichungen man aus (15) dadurch erhält, daß man in die Funktionen ξ_1 und η_1 die Koordinaten des Weltpunktes einsetzt und so die Werte der Konstanten auf den rechten Seiten von (15) bekommt.

Die gefundene Flächenschar ist invariant gegenüber Koordinatentransformationen. Denn einmal sind die Differentialgleichungen (14) invariant, außerdem haben die Funktionen ξ_1 und η_1 skalaren Charakter.

Nun hatten wir in § 2 gesehen, daß die Funktionen ξ_1 und η_1 nur bis auf homogene kanonische Transformationen bestimmt waren. Man kann aber leicht zeigen, daß diese Unbestimmtheit keinen Einfluß auf die Bestimmtheit der Flächenschar hat. Sie trägt dem Umstand Rechnung, daß die Gln. (15) der Flächenschar in mannigfacher Weise umgeschrieben werden können.

Die Ergebnisse dieses Paragraphen gelten für alle Felder, die der Bedingung (12) genügen. Da wir keinerlei metrische Voraussetzungen bei der Gewinnung dieser Ergebnisse machen mußten, sind sie für alle Feldtheorien gültig, bei denen die Gln. (1a) bestehen. Sie gelten also auch in der allgemein relativistischen Elektrodynamik und z. B. in der nichtlinearen Elektrodynamik von BORN-INFELD [*4*]. Die Existenz der invarianten Flächen ist auch ohne spezielle Annahmen über die Viererstromdichte gewonnen. Will man bei bekannten Funktionen ξ_1 und η_1 die Viererstromdichte P' finden, so muß man eine Metrik einführen, um aus den M_{ik} die kontravarianten Komponenten M^{ik} zu bestimmen und aus (1b) durch Differentiationsprozesse die kontravarianten Komponenten der Viererstromdichte.

Die Kenntnis der Gleichungen der invarianten Flächen ist außerdem nützlich bei der Transformation des Feldes auf beliebige krummlinige Koordinaten. Man drücke die beiden Gleichungen der Flächenschar durch die neuen Koordinaten aus. Die Ausdrücke (10a) geben dann in den neuen Koordinaten die Feldgrößen, wenn man die Skalare ξ_1 und η_1 nach den neuen Koordinaten differenziert.

§ 4. Weitere Ergebnisse für den strom- und ladungsfreien Fall

Wir setzen weiterhin voraus, daß $s=2$, also die Beziehung (12) und (13) gilt. Außerdem soll im ganzen Raum-Zeit-Bereich $P^i=0$ sein. Die Metrik sei die der speziellen Relativitätstheorie

$$ds^2=(dx^1)^2+(dx^2)^2+(dx^3)^2-(dx^4)^2=g_{ik}\,dx^i\,dx^k. \tag{16}$$

Mit dem Ansatz (10a) für M_{ik} und der Metrik (16) liefern die Gln. (1b) für $P^i=0$ die Differentialgleichungen

$$\frac{\partial\xi_1}{\partial x_i}\Box\,\eta_1-\frac{\partial\eta_1}{\partial x_i}\Box\,\xi_1=g^{km}\left(\frac{\partial\xi_1}{\partial x_m}\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x_i\,\partial x_k}-\frac{\partial\eta_1}{\partial x_m}\frac{\partial^2\xi_1}{\partial x_i\,\partial x_k}\right)(i=1,2,3,4). \tag{17}$$

Darin ist $\Box$ der Wellenoperator. Nun betrachten wir das System von homogenen, linearen partiellen Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} X_1 f&=g^{ik}\frac{\partial\xi_1}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_k}=0\\ X_2 f&=g^{ik}\frac{\partial\eta_1}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_k}=0.\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Dieses System von simultanen Differentialgleichungen für die Funktion f ist ein vollständiges System, wenn die Integrabilitätsbedingungen

$$(X_1X_2-X_2X_1)f=a\cdot X_1f+b\cdot X_2f \tag{19}$$

erfüllt ist, wo a und b irgendwelche Funktionen der Koordinaten sind. Berechnet man den Kommutator von X_1 und X_2, so findet man

$$(X_1X_2-X_2X_1)f=g^{in}g^{km}\cdot\left(\frac{\partial\xi_1}{\partial x_m}\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x_i\,\partial x_k}-\frac{\partial\eta_1}{\partial x_m}\frac{\partial^2\xi_1}{\partial x_i\,\partial x_k}\right)\frac{\partial f}{\partial x_n}. \tag{20}$$

Macht man jetzt von den Beziehungen (17) Gebrauch, so folgt

$$(X_1X_2-X_2X_1)f=\Box\,\eta_1\cdot X_1f-\Box\,\xi_1X_2f. \tag{21}$$

Das Gleichungssystem (18) ist also vollständig. Man kann aus ihm im allgemeinen also zwei voneinander unabhängige Funktionen f_1 und f_2 finden. Die Gleichungen $f_1=\text{const}$ und $f_2=\text{const}$ geben dann eine neue 2fach unendliche 2-dimensionale Flächenschar. Durch jeden Weltpunkt geht im allgemeinen wieder eine Fläche dieser Schar, und diese Fläche steht senkrecht [nach (18)] auf der im § 3 gewonnenen Fläche der anderen Schar durch den betrachteten Weltpunkt. Auch diese Flächenschar ist in invarianter Weise definiert.

Genügt also eine Lösung der strom- und ladungsfreien Maxwellschen Gleichungen der Bedingung (13), so haben wir durch jeden Weltpunkt zwei zu einander orthogonale Flächen. Das ganze Feld ist durch die beiden Flächenscharen weitgehend charakterisiert.

Sind die beiden Funktionen f_1 und f_2, die sich als Lösungen von (18) ergeben, unabhängig von den beiden Funktionen ξ_1 und η_1, so schneiden sich eine Fläche der einen Schar und eine Fläche der anderen Schar in einem Weltpunkt.

Es sei eine der beiden Funktionen, etwa f_2 von den ξ_1 und η_1 abhängig

$$f_2 = G(\xi_1, \eta_1). \tag{22}$$

Bedeutet $F(\xi_1, \eta_1)$ eine zweite von $G(\xi_1, \eta_1)$ unabhängige Funktion der beiden Variablen ξ_1 und η_1, so können wir die erste Flächenschar auch durch die Gleichungen $F = \text{const}$ und $G = \text{const}$ darstellen. So lauten die Gln. (18) in den neuen Variablen:

$$\left.\begin{aligned} g^{ik} \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} &= 0 \\ g^{ik} \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Nun wird in (23) $f = f_2 = G$ gesetzt. Dann erhält man:

$$g^{ik} \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial x_k} = 0 \tag{24a}$$

und

$$g^{ik} \frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial F}{\partial x_k} = 0. \tag{24b}$$

Aus (24a) lesen wir ab, daß der Gradientvektor von G ein Nullvektor ist. Außerdem kann man leicht beweisen, daß die Orthogonaltrajektorien der 3-dimensionalen Hyperflächen $G = \text{const}$ nicht nur Nullkurven sind, sondern sogar geodätische Linien (Geraden in der vorausgesetzten Minkowski-Welt). Letzteres ist auch eine direkte Folge von (24a).

Die eine Flächenschar wird dargestellt durch die Gleichungen $F = \text{const}$, $G = \text{const}$, die andere durch $G = \text{const}$ und $f_1 = \text{const}$. Eine Fläche der einen Schar schneidet eine Fläche der anderen Schar jetzt nicht mehr in einem Punkt, sondern längs einer Kurve. Diese Kurve kann nur eine Nullkurve sein, da ihr Tangentenvektor als zu beiden Flächen gehörig, zu sich selbst orthogonal sein muß. Es ist eine der erwähnten geodätischen Nullinien.

Die beiden Flächen durch einen Weltpunkt spannen durch ihre Tangentialvektoren in diesem Punkt jetzt nur noch eine 3-dimensionale Mannigfaltigkeit von Vektoren auf*.

---

* *Anmerkung bei der Korrektur:* Die für die Minkowski-Welt gewonnenen Aussagen lassen sich, wie man zeigen kann, sinngemäß auch auf eine beliebige Riemannsche Mannigfaltigkeit übertragen.

§ 5. Beispiele

Die invarianten Flächen sollen in einigen einfachen Fällen angegeben werden.

a) Elektrostatisches Feld. Ein solches Feld besitzt im allgemeinen ausgezeichnete Bezugssysteme, in denen die felderzeugenden Ladungen ruhen. Diese gehen durch räumliche Drehungen auseinander hervor. Beziehen wir uns auf eines dieser Ruhsysteme, so können wir folgenden Ansatz machen:

$$\xi_1 = x_4, \quad \eta_1 = \varphi(x_1, x_2, x_3).$$

Darin ist φ irgend eine Funktion der 3 Raumvariablen. Die Flächen des § 3 sind dann durch die Gleichungen $x_4 = \text{const}$ und $\varphi = \text{const}$ gegeben. Es sind dies die in der Elektrostatik immer benutzten Flächen konstanten Potentials im gewöhnlichen 3-dimensionalen Raum, die in unserer Auffassung also auch ihre 4-dimensionale Bedeutung haben. Die Formeln (10a) liefern für den Feldvektor die bekannten Ausdrücke:

$$M_{i4} = -\partial\varphi/\partial x_i \quad (i = 1, 2, 3) \quad \text{und} \quad M_{ik} = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3).$$

Die Ladungsverteilung bestimmt sich aus Gl. (1b).

Die Flächen der dazu orthogonalen Schar existieren im allgemeinen nur, wenn keine Ladungen vorhanden sind. Das benutzte Ruhsystem kann dann so definiert werden, daß in allen Weltpunkten des Feldes das Magnetfeld verschwindet. Es muß dann φ eine Lösung der gewöhnlichen Laplace-Gleichung sein. Die Gleichungen der zweiten Flächenschar erhält man in diesem Fall durch Integration der gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{dx^1}{\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}} = \frac{dx^2}{\frac{\partial\varphi}{\partial x_2}} = \frac{dx^3}{\frac{\partial\varphi}{\partial x_3}}.$$

Die Gleichungen der gesuchten Flächen lauten nun $f_1 = \text{const}$ und $f_2 = \text{const}$, wenn f_1 und f_2 die beiden Integrale dieser Differentialgleichungen sind. Sie stellen Zylinderflächen mit den Erzeugenden parallel zur ausgezeichneten x_4-Achse dar. Man erhält sie, indem man durch die Punkte einer Kraftlinie (im Sinne der 3-dimensionalen Betrachtungsweise) die Parallelen zur x_4-Achse zieht. Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf ein Ruhsystem. In einem anderen Bezugssystem erhält man die Werte von ξ_1 und η_1 als Funktion der neuen Variablen, indem man diese Größen als Skalare transformiert, d.h. die alten Koordinaten in ξ_1 und η_1 durch die neuen gemäß den Transformationsbeziehungen ausdrückt.

b) Stationäres Magnetfeld. Auch hier legen wir wieder ein „Ruhsystem" der Betrachtung zugrunde. Es seien ξ_1 und η_1 Funktionen der

3 Raumkoordinaten x_1, x_2, x_3, die der Beschränkung unterworfen sein sollen, daß die Schnittkurven der Flächen $\xi_1 = \text{const}$ und $\eta_1 = \text{const}$ (jetzt bei 3-dimensionaler Betrachtungsweise) eine Kongruenz bilden, d.h. daß durch jeden Raumpunkt eine solche Kurve geht. Diese Einschränkung wird physikalisch verständlich, wenn wir den Feldvektor berechnen

$$M_{ik} = \frac{\partial \xi_1}{\partial x_i} \frac{\partial \eta_1}{\partial x_k} - \frac{\partial \xi_1}{\partial x_k} \frac{\partial \eta_1}{\partial x_i}, \qquad M_{i4} = 0. \qquad (i = 1, 2, 3).$$

Die erwähnten Schnittkurven sind nichts anderes als die Feldlinien des Vektors $\mathfrak{B}$ (3-dimensionale Betrachtungsweise!). Die Stromverteilung, die das Magnetfeld erzeugt, bestimmt sich aus den Gln. (1b). Bei 3-dimensionaler Darstellung der Theorie sind dann bekanntlich die magnetischen Feldlinien im allgemeinen nicht mehr flächennormal. Die Existenz der Flächenschar des § 3 ist aber auch in diesem Fall gesichert. Dies hängt natürlich entscheidend mit der 4-dimensionalen Betrachtungsweise zusammen. Die Gleichungen dieser Flächen lauten: $\xi_1 = \text{const}$ und $\eta_1 = \text{const}$. Man erhält sie, indem man durch die oben erwähnten $\mathfrak{B}$-Linien die Parallelen zur ausgezeichneten x_4-Richtung zieht. Es sind dies also Zylinderflächen mit den Erzeugenden parallel zur x_4-Achse. Beim Übergang zu anderen Bezugssystemen hat man die ξ_1 und η_1 als Skalare zu transformieren.

c) Ebene Welle. Hier existieren keine ausgezeichneten Bezugssysteme so einfacher Art wie in den bisher betrachteten Fällen. Das Feld sei in einem Bezugssystem gegeben durch

$$\xi_1 = x_1, \qquad \eta_1 = h(x_3 - x_4),$$

wo h eine beliebige Funktion einer Variablen sei. Dieser Ansatz genügt den Gln. (17) im strom- und ladungsfreien Raum. Der zugehörige Feldvektor wird

$$M_{14} = E_1 = -h'(x_3 - x_4), \qquad M_{24} = E_2 = M_{34} = E_3 = 0,$$
$$M_{12} = B_3 = M_{23} = B_1 = 0, \qquad M_{31} = B_2 = -h'(x_3 - x_4).$$

Es handelt sich also um eine linear polarisierte, ebene Welle, die sich in der x_3-Richtung ausbreitet.

Die Gleichungen der Flächen der einen Schar lauten:

$$x_1 = \text{const} \qquad \text{und} \qquad x_3 - x_4 = \text{const}.$$

Die dazu orthogonale Flächenschar existiert ebenfalls, da es sich hier um eine Lösung der Maxwellschen Gleichungen mit $P^i = 0$ handelt.

Um deren Gleichungen zu finden, hat man die Gln. (18) zu integrieren, die hier die Form

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial f}{\partial x_3} + \frac{\partial f}{\partial x_4} = 0$$

haben. Zwei unabhängige Simultanlösungen dieser Gleichungen sind

$$f_1 = x_2 \quad \text{und} \quad f_2 = x_3 - x_4 .$$

Die Gleichungen der zweiten Flächenschar sind also: $x_2 = \text{const}$ und $x_3 - x_4 = \text{const}$. Eine Fläche der einen Schar schneidet eine Fläche der anderen Schar in einer Kurve mit den Gleichungen

$$x_1 = \text{const}, \quad x_2 = \text{const} \quad \text{und} \quad x_3 - x_4 = \text{const}.$$

Diese Kurven sind Geraden des Nullkegels.

Beim Übergang zu einem anderen Bezugssystem hat man die ξ_1 und η_1 als Skalare zu transformieren. Dies garantiert, daß man, unabhängig vom gewählten Bezugssystem, bei der Darstellung des Feldes immer zu den gleichen Flächen für ein gegebenes Feld kommt.

Literatur

[1] Sommerfeld, A.: Ann. d. Physik **32**, 749 (1910). — [2] Laue, M. v.: Die Relativitätstheorie, 4. Aufl., Bd. 2, S. 80. Braunschweig 1956. — [3] Caratheodory, C.: Variationsrechnung und partielle Differentialgleichungen 1. Ordnung, Bd. I. Leipzig 1956. — Schouten, J. A.: Ricci-Calculus, 2. Aufl., S. 78ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954. — [4] Born, M., u. L. Infeld: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **144**, 425 (1934).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 454—495 (1957)

Aus dem Wissenschaftlich-Photographischen Laboratorium
der Agfa Aktiengesellschaft für Photofabrikation, Leverkusen

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Halogensilber-Einkristallen

Von

R. Matejec

Mit 19 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. Februar 1957)

Im Teil I der vorliegenden Arbeit werden Meßwerte der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von verschiedenen Halogensilber-Einkristallen vor allem bei tiefen Temperaturen bis zu —183° C wiedergegeben und diskutiert. Bei tiefen Temperaturen wird die elektrische Leitfähigkeit von Halogensilberkristallen durch Störstellen hervorgerufen. Wenn man üblicherweise den Logarithmus der gemessenen Leitfähigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt, so erhält man eine Reihe von angenähert geradlinigen Teilkurven. Jede dieser Teilkurven ist einer bestimmten Störstellensorte zuzuordnen. Aus der durch Kurvenanalyse erhaltenen Neigung der Teilgeraden läßt sich die Aktivierungsenergie, aus der Lage der Teilgeraden die jeweilige Konzentration der entsprechenden Störstellensorte ablesen. Es war nun durch umfangreiche Experimente möglich, eine der Teilgeraden der Aktivierung der Wanderung von Zwischengittersilberionen ($Ag_{\circ}^{+}$), eine andere Aktivierung der Wanderung von Silberionenlücken ($Ag_{\square}^{-}$) zuzuordnen, so daß Änderungen der Zwischengittersilberionen- und der Silberionenlückenkonzentration, wie sie durch photochemische Reaktionen oder durch Fremdstoffzusätze hervorgerufen werden und welche für viele Prozesse im Kristall von entscheidender Wichtigkeit sind, über die elektrische Störleitung direkt festwerden gestellt können.

Ferner war eine direkte Messung der Aktivierungsenergien für die Wanderung der Zwischengittersilberionen und der Silberionenlücken sowie ein Vergleich mit Literaturdaten möglich.

Im Teil II werden die Eigenschaften von sechs durch Belichten verursachbaren Leitfähigkeitsänderungen behandelt:

1. Primäreffekt,
2. Sekundäreffekt (I),
3. Negativer Photoeffekt,
4. Sekundäreffekt (II),
5. Sekundäreffekt (III),
6. Sekundäreffekt (IV).

Der Einfluß von Fremdstoffzusätzen und von verschiedenen Störstellen auf die Photo-Leitfähigkeitseffekte wird untersucht, Modellvorstellungen zu ihrem Mechanismus werden diskutiert. Insbesondere wird aus den Eigenschaften des normalen negativen Photoeffekts (Leitfähigkeitserniedrigung beim Belichten) in Kombination mit den Ergebnissen des Teils I der Schluß gezogen, daß in den Halogensilberkristallen ein Gleichgewicht besteht zwischen den Zwischengittersilberionen

und Silberionen, welche an Ag-, Au- oder auch an kompakten Ag_2S-Keimen adsorbiert sind, daß einzelne Silberionen für sich (im Kristall: Zwischengittersilberionen, am Kristall: adsorbierte Silberionen) nicht oder höchstens nur sehr schlecht als Fallen für die beim Belichten im Kristall gebildeten Photoelektronen wirken, daß vielmehr nur solche Silberionen durch Photoelektronen zu Silberatomen reduziert werden, die an „Keimbildungszentren" aus Ag, Au oder Ag_2S adsorbiert sind.

A. Einleitung

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Silberhalogeniden, und zwar sowohl ihre Temperaturabhängigkeit als auch verschiedene Photo-Leitfähigkeitseffekte, wurden bereits zahlreich durchgeführt ([*1*] bis [*8*], [*16*], [*17*], [*18*]).

Immer blieb jedoch die Messung auf wenige Einzeleffekte beschränkt, und die elektrische Dunkelleitfähigkeit bei tieferen Temperaturen, welche auf Gitterstörungen zurückzuführen ist, wurde bisher einfach als wenig definierter Begleiteffekt hingenommen [*1*], [*5*], [*6*]. Dabei spielen die Störstellen der Eigenfehlordnung und auch strukturelle Gitterstörungen der Silberhalogenide beim photographischen Prozeß eine hervorragende Rolle [*11*]. Wenn man nun an bestimmten und gut definierten Kristallindividuen sowohl deren Störstelleneigenschaften als auch ihr photochemisches Verhalten mittels Leitfähigkeitsmessungen untersucht, kann man zu einem viel klareren Verständnis für die vielfältigen Erscheinungen kommen.

B. Experimentelles

1. Herstellung der Kristalle

Als Ausgangsmaterial für die vermessenen Halogensilberkristalle wurde Silberhalogenid verwendet, das aus analysenreinen Substanzen genau auf Äquivalenz gefällt und nach der Fällung durch Schmelzfluß-Einkristallisation in Stickstoffatmosphäre nach der Methode von Kyropoulos [*12*] hochgereinigt worden war.

Aus diesem Silberhalogenid wurden die Meßkristalle *unter saubersten Bedingungen* zwischen Quarzplättchen in einem Temperaturgefälle gezüchtet. Die Elektroden (Silberdrähte) wurden beim Kristallisieren der Silberhalogenide in die Halogensilber-Kristalle eingebaut. Der Elektrodenabstand betrug etwa 10 mm, die Kristalldicke etwa 1 mm.

2. Temperung der Kristalle

Die Temperung der Kristalle geschah (falls angegeben) in hochgereinigter Stickstoffatmosphäre, 4 bis 5 Std bei 350 bis 400° C. Nach dem Tempern wurden die Kristalle dann langsam (innerhalb 2 bis 3 Std) auf Zimmertemperatur gebracht.

3. *Vorgang der Messung*

Die auf diese Weise erhaltenen, vom Quarzbelag befreiten Halogensilber-Einkristalle wurden zwischen zwei Quarzplatten auf der Außenfläche eines Gefäßes gehaltert, welches entweder geheizt oder (z.B. mit flüssiger Luft) gekühlt werden konnte (s. Fig. 1). Die Temperatur des Kristalls wurde mit einem Thermoelement gemessen, das an den Kristall angepreßt wurde. Die gesamte Anordnung befand sich selbstverständlich im Vakuum. Zunächst wurden die Kristalle sehr rasch von $+20°$ C auf $-183°$ C abgekühlt und dann während der Erwärmung um etwa 4° pro Minute die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit vermessen (Teil I).

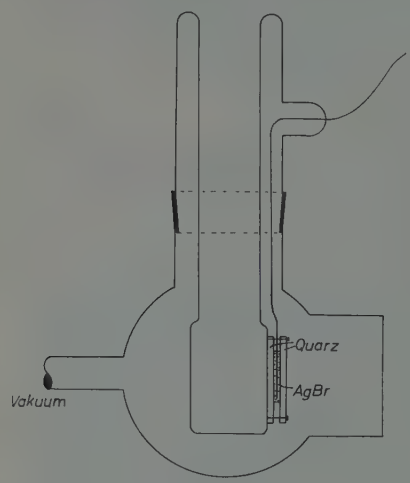


Fig. 1. Meßanordnung

Zur Messung der Photoleitfähigkeitseffekte (s. Teil II) wurde bei konstanter Temperatur die Zeitfunktion der Leitfähigkeit bestimmt.

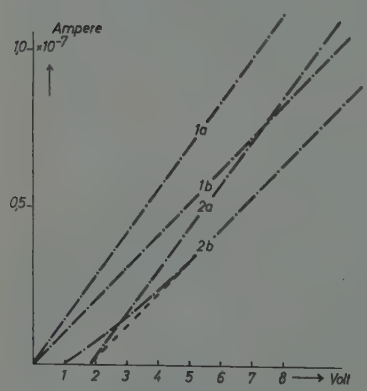


Fig. 2. Stromspannungskurven des Dunkelstromes bei + 20° C an AgBr. Kurve *1a*: Unbelichteter Kristall, Ag-Elektroden. Kurve *1b*: Kristall nach Belichten, Ag-Elektroden (Leitfähigkeitsabnahme durch Belichten). Kurve *2a*: Unbelichteter Kristall, Pt-Elektroden. Kurve *2b*: Kristall nach Belichten, Pt-Elektroden (Leitfähigkeitsabnahme durch Belichten)

4. *Meßmethode*

Alle Leitfähigkeitsmessungen wurden im Gleichspannungsfeld bei einer Feldstärke von 4 Volt · cm^{-1} durchgeführt, nachdem *sorgfältigste* Prüfungen auf Polarisationseffekte bei Verwendung von *Silber als Elektrodenmaterial* negativ verlaufen waren. Bei Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial traten dagegen Polarisationserscheinungen auf, außerdem war dann für den Stromdurchgang durch die AgBr-Kristalle bei Zimmertemperatur eine Mindestspannung von etwa 1,8 V (bei AgCl-Kristallen nur von etwa 1,0 V) erforderlich, wie die gemessenen Stromspannungskurven zeigen (z.B. Fig. 2). Bei Verwendung von Silber als Elektrodenmaterial verliefen alle Stromspannungskurven genau durch den Nullpunkt, und auch durch Umpolen waren keinerlei Polarisations- oder Raumladungseffekte festzustellen (vgl. [*23*]).

a) Gleichspannungs-Meßschaltung. Die Gleichspannungs-Meßschaltung ist in Fig. 3a schematisch wiedergegeben: Über den unbekannten Kristallwiderstand (R_2) fällt die konstante Spannung V_2, über den bekannten Vergleichswiderstand (R_1) (auswechselbar von 10^4 bis $10^{10}\,\Omega$) fällt die durch mehrere Potentiometer in Kaskadenschaltung (P) variable Spannung V_1 ab. Im Punkt A ist dann mit dem empfindlichen Gleichspannungsverstärker (G) gegen Erde keine Potentialdifferenz festzustellen,

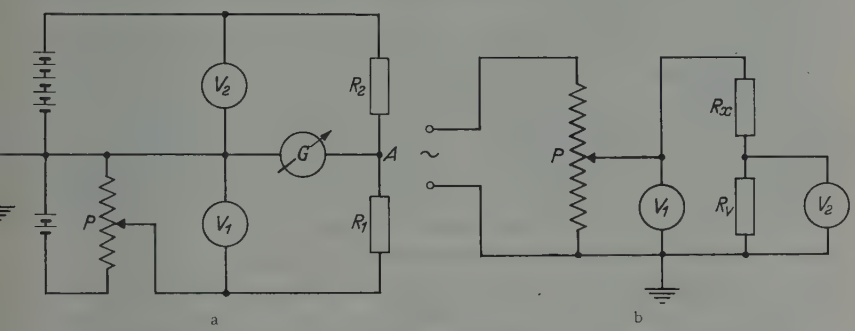


Fig. 3a u. b. a Elektrische Gleichspannungs-Meßschaltung. R_1 Bekannter, hochohmiger Vergleichswiderstand; R_2 unbekannter Widerstand des Meßkristalls; G empfindlicher Gleichspannungsverstärker als Nullinstrument; V_1 und V_2 Präzisionsvoltmeter; P mehrere Potentiometer in Kaskadenschaltung. b Elektrische Wechselspannungs-Meßschaltung. P Potentiometer; V_1 Voltmeter; V_2 elektrostatisches Wechselspannungs-Schleifenelektrometer; R_x unbekannter Widerstand des Meßkristalls; R_v bekannter hochohmiger Vergleichswiderstand

wenn das Spannungsverhältnis dem Widerstandsverhältnis entspricht, d.h. wenn

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

ist. Die spezifische Leitfähigkeit erhält man dann nach der Gleichung

$$\varkappa = \frac{K \cdot V_1}{R_1 \cdot V_2},$$

in der K die nur von den Kristalldimensionen abhängige Widerstandskapazität bedeutet.

Bei Verwendung dieser Kompensationsschaltung ist die Meßgenauigkeit auch bei großen Widerständen bis zu $10^{13}\,\Omega$ ziemlich groß, die Grenze liegt im wesentlichen bei der Ablesegenauigkeit des verwendeten Präzisionsvoltmeters.

b) Wechselspannungs-Meßschaltung. Obgleich bei der genannten Gleichspannungs-Meßschaltung störende Polarisationserscheinungen nur bei Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial bemerkt werden konnten, wurden doch mehrere Messungen mit einer aus Fig. 3b ersichtlichen Wechselspannungs-Meßschaltung kontrolliert: Über den

Meßkristall (R_x) und den bekannten Vergleichswiderstand (R_v), beide hintereinandergeschaltet, fällt die durch das Potentiometer (P) variable Wechselspannung V_1 ab ($V_1 = 10$ bis 200 V, 50 Hz). Der Spannungsanteil V_2, welcher über den bekannten Vergleichswiderstand R_v abfällt, wird mit einem empfindlichen, elektrostatischen Wechselspannungs-Schleifenelektrometer (V_2) von hohem Eingangswiderstand ($10^{16}\,\Omega$, Firma: Hartmann und Braun) gemessen und auf diese Weise die Leitfähigkeit des Meßkristalls bestimmt.

Bei dieser Wechselspannungsmessung überlagert sich allerdings der mit Gleichspannung am Halogensilberkristall meßbaren Leitfähigkeit ein beachtlicher, wenig temperaturabhängiger Verschiebungsstrom (unter anderem hervorgerufen durch Polarisierung der Elektronenhüllen der Halogenionen), wodurch die Meßgenauigkeit dieser Wechselspannungsmethode wesentlich kleiner als die der Gleichspannungsmethode ist. Die hier angeführten Messungen wurden deshalb sämtlich nach der sehr genauen Gleichspannungsmethode durchgeführt und nur durch einige Kontrollmessungen mit Wechselspannung qualitativ überprüft.

C. Die elektrische Störleitung von Halogensilberkristallen bei tieferen Temperaturen

I. Theoretische Vorbemerkungen * **

Aus mehreren experimentellen Arbeiten ([*5*] bis [*10*] und noch anderen) geht die heute allgemein anerkannte Vorstellung hervor, daß bei Zimmertemperatur und bei nicht zu hohen Temperaturen in AgCl- und in AgBr-Kristallen als „Eigenfehlordnung" nur eine Frenkelsche Fehlordnung (Silberionen auf Zwischengitterplätzen $Ag^+_{\bigcirc}$ und Silberionenlücken $Ag^-_{\square}$) im thermischen Gleichgewicht vorhanden ist. Ein nennenswerter Gleichgewichtsbetrag an Schottkyscher Fehlordnung (Halogenionenlücken $X^+_{\square}$ und Silberionenlücken $Ag^-_{\square}$ im thermischen Gleichgewicht mit dem geordneten Kristall) ist nur bei höherer Temperatur in Schmelzpunktsnähe vorhanden.

Jeder Temperatur entspricht ein ganz bestimmtes Frenkel-Störstellengleichgewicht:

$$Ag_G \rightleftharpoons Ag^+_{\bigcirc} + Ag^-_{\square} \qquad \text{(A)}$$

(Ag_G ist das konventionelle Formelzeichen für ein Silberion auf Gitterplatz). Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Gleichgewicht

* Eine ausführliche Zusammenfassung über die Fehlordnung der Silberhalogenide ist in der „Photographischen Korrespondenz" erschienen [R. MATEJEC: Photogr. Korresp. **93**, 17 (1957).

** Durch neue Experimente, die zusammen mit Herrn Dr. E. KLEIN durchgeführt wurden und über die demnächst in der Z. f. Elektrochemie berichtet werden soll, wurde nachgewiesen, daß die Eigenfehlstellen der Halogensilberkristalle im elektrischen Feld *durch den Kristall hindurch* und nicht bevorzugt über die Kristalloberfläche wandern.

ergibt die Gleichgewichtsbedingung:

$$n_{Ag_{\circ}^{+}} \cdot n_{Ag_{\square}^{-}} = f_F(T), \tag{1a}$$

welche besagt, daß bei gegebener Temperatur das Produkt aus der Konzentration der Zwischengittersilberionen ($n_{Ag_{\circ}^{+}}$) und der Konzentration der Silberionenlücken ($n_{Ag_{\square}^{-}}$) konstant ist.

Im Temperaturgebiet der bereits mehrfach vermessenen „Eigenleitung" der Halogensilberkristalle ([*1*] und [*5*] bis [*8*]) (bei AgBr etwa zwischen Zimmertemperatur und dem Schmelzpunkt, bei AgCl etwa zwischen $+80°$ C und dem Schmelzpunkt) stellt sich das thermische Frenkel-Störstellengleichgewicht (A) rasch ein. Der elektrische Leitfähigkeitsanteil, welcher nur durch die Zwischengittersilberionen getragen wird, ist im Temperaturbereich der Eigenleitung gegeben durch die Beziehung:

$$\varkappa_{Ag_{\circ}^{+}} = n_{Ag_{\circ}^{+}} \cdot e \cdot u_{Ag_{\circ}^{+}} = e \cdot n_{Ag_{\circ}^{+}} \cdot w_{Ag_{\circ}^{+}} \cdot \exp\left[-\frac{U_{Ag_{\circ}^{+}}}{k\,T}\right]. \tag{2a}$$

In dieser Gleichung bedeutet e die elektrische Elementarladung, $n_{Ag_{\circ}^{+}}$ die Konzentration der Zwischengittersilberionen bei der Temperatur T (in idealen Kristallen ist im Temperaturbereich reiner Frenkel-Fehlordnung $n_{Ag_{\circ}^{+}} = n_{Ag_{\square}^{-}}$ gleich der Konzentration der Frenkel-Störstellenpaare n_T), $u_{Ag_{\circ}^{+}}$ ist die (temperaturabhängige) Störstellenbeweglichkeit und $w_{Ag_{\circ}^{+}}$ ist formal die Wanderungsgeschwindigkeit der Zwischengittersilberionen im angeregten Zustand. $U_{Ag_{\circ}^{+}}$ ist die für die Wanderung eines Zwischengittersilberions erforderliche Aktivierungsenergie.

Nach Überlegungen von Jost ([*21*], s. auch [*13*]) wird die Temperaturabhängigkeit der Konzentration der Frenkel-Störstellenpaare n_T in solchen idealen Kristallen gegeben durch die Beziehung:

$$n_T = \sqrt{N_1 \cdot N_2} \cdot \exp\left[-\frac{\frac{1}{2} W_F}{k\,T}\right], \tag{2b}$$

wenn N_1 die Anzahl der besetzbaren Zwischengitterplätze, N_2 die Anzahl der durch Silberionen besetzten Gitterplätze und W_F die Bildungsenergie eines Frenkel-Störstellenpaares, d. h. die Wärmetönung der Reaktion (A) bedeuten ($W_F = 1{,}27$ eV bei AgBr, $W_F = 1{,}69$ eV bei AgCl [*7*]). Durch Kombination der Gl. (2a) mit der Gl. (2b) erhält man für den durch die Zwischengittersilberionen getragenen Leitfähigkeitsanteil der Eigenleitung reiner Kristalle die Gleichung:

$$\varkappa_{Ag_{\circ}^{+}} = e \cdot w_{Ag_{\circ}^{+}} \cdot \sqrt{N_1 N_2} \cdot \exp\left[-\frac{\frac{1}{2} W_F + U_{Ag_{\circ}^{+}}}{k\,T}\right].$$

Für den durch die Silberionenlücken getragenen Leitfähigkeitsanteil erhält man einen entsprechenden Ausdruck, so daß für die elektrische

Gesamtleitfähigkeit im Temperaturgebiet der Eigenleitung folgt:

$$\left.\begin{aligned}\varkappa = \varkappa_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}} + \varkappa_{\mathrm{Ag}^-_{\square}} = e \cdot \sqrt{N_1 N_2} \cdot \Big(w_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}} \cdot \exp\Big[-\frac{\frac{1}{2} W_F + U_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}}}{k T} \Big] + \\ + w_{\mathrm{Ag}^-_{\square}} \cdot \exp\Big[-\frac{\frac{1}{2} W_F + U_{\mathrm{Ag}^-_{\square}}}{k T} \Big] \Big).\end{aligned}\right\} \quad (2c)$$

Die Aktivierungsenergie der Eigenleitung, welche man im $\left(\log \varkappa \Big/ \frac{1}{T}\right)$-Diagramm aus dem Anstieg der gemessenen Kurve erhalten kann, ist physikalisch näherungsweise durch die Größe $(\frac{1}{2} W_F + U_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}})$ definiert.

Bei dem hier angewendeten Meßverfahren wurden die Halogensilberkristalle vor der Messung alle sehr rasch von Zimmertemperatur auf $-183°$ C abgekühlt. Auf diese Weise wurde das thermische Frenkel-Störstellengleichgewicht, welches der Zimmertemperatur entspricht, nach tiefen Temperaturen hinuntergerettet. Bei diesen tiefen Temperaturen kann sich das Störstellengleichgewicht (A) nicht auf diesen Tieftemperaturwert einstellen.

Wird dann die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit bei nicht allzu langsamem Erwärmen gemessen (etwa 4° pro min), so bleibt im gesamten Temperaturbereich zwischen $-183°$ C und $+20°$ C das Frenkel-Gleichgewicht eingefroren und die Frenkel-Störstellenkonzentration praktisch konstant (vgl. auch [*22*]).

Sind auch nur geringste Mengen an Verunreinigungen oder aber definierte Fremdstoffzusätze im Kristall, welche bestimmte Frenkel-Fehlstellen erzeugen, so wird die Frenkel-Fehlstellenkonzentration außerdem auch durch diese Zusätze bestimmt und ist dann im Temperaturbereich der elektrischen Störleitung nicht mehr temperaturabhängig.

In diesem tiefen Temperaturgebiet, wo die Konzentration der Frenkel-Störstellen durch Einfrieren der thermischen Gleichgewichte oder auch durch Anwesenheit von Fremdstoffen temperaturunabhängig ist, wird die Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit nur noch durch die temperaturabhängige Beweglichkeit (u) der Störstellen bestimmt (vgl. auch [*22*]). Für dieses Temperaturgebiet gilt die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\varkappa &= \varkappa_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}} + \varkappa_{\mathrm{Ag}^-_{\square}} \\ &= e\Big(n_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}} \cdot w_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}} \cdot \exp\Big[-\frac{U_{\mathrm{Ag}^+_{\circ}}}{k T} \Big] + n_{\mathrm{Ag}^-_{\square}} \cdot w_{\mathrm{Ag}^-_{\square}} \cdot \exp\Big[-\frac{U_{\mathrm{Ag}^-_{\square}}}{k T} \Big] \Big).\end{aligned}\right\} \quad (2d)$$

Da wegen der verschiedenen Größe der Aktivierungsenergien U sowie wegen der Zahlenwerte von w und gegebenenfalls auch von n in bestimmten Temperaturbereichen der Leitfähigkeitsanteil einer bestimmten Störstellensorte überwiegt, erhält man, wenn man den Logarithmus der gemessenen Störleitung gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt, beinahe geradlinige Teilkurven, aus deren Neigung man durch

Kurvenanalyse die Aktivierungsenergie U und aus deren Ordinatenabschnitt [$\ln(n \cdot w \cdot e)$ = Teilleitfähigkeit für $1/T = 0$] man das Produkt $(n \cdot w)$ für die betreffende Störstellenart bestimmen kann. Auch dann, wenn verschiedenartige Störstellen in gleicher Konzentration (n) vorliegen, sind unter Umständen ihre Ordinatenabschnitte $\ln(n \cdot w \cdot e)$ verschieden groß, weil die Wanderungsgeschwindigkeiten w der Störstellen verschieden groß sein können.

II. Meßergebnisse und ihre Deutung

1. Die Störleitung von reinen Halogensilberkristallen

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines reinen, in hochgereinigter Stickstoffatmosphäre getemperten AgCl- und eines ebensolchen AgBr-Einkristalls zwischen $-183°$ C und $+150°$ C ist logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur in Fig. 4 eingetragen. Die gemessenen Kurven zerfallen in eine Reihe von fast geradlinigen Teilkurven (wegen Überlagerungserscheinungen s. weiter unten und Fig. 4a). Die Teilkurve A erstreckt sich bis zum Schmelzpunkt und ist die oben erläuterte und bereits mehrfach vermessene Eigenleitung ([*1*] und [*5*] bis [*8*]). Die Teilkurve B entspricht — wie weiter unten ausgeführt wird — der Aktivierung der $Ag^-_\square$-Wanderung, die Teilkurve C der Aktivierung der $Ag^+_\bigcirc$-Wanderung (vgl. auch [*20*]). Die Störleitungsteilkurve C ist besonders anfällig gegen Verunreinigungen: Zweiwertige Kationen (Ca^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2} usw.) erzeugen Silberionenlücken und verkleinern deshalb über das Frenkel-Gleichgewicht (A) die $Ag^+_\bigcirc$-Konzentration [beachte Gl. (1a)], Ag-, Au- und kompakte Ag_2S-Keime adsorbieren Silberionen und haben deshalb die gleiche Wirkung (s. weiter unten). Zur Vermessung der Störleitungsteilkurve C ist deshalb äußerste Sauberkeit geboten. Selbst dann, wenn die hier vermessenen reinen „realen" Kristalle mit größter Sorgfalt hergestellt wurden, war in ihnen bei $+20°$ C (d.h. in *dem* Fehlordnungszustand, welcher vor der Messung durch Abkühlen auf $-183°$ C eingefroren wurde), $n_{Ag^-_\square} > n_{Ag^+_\bigcirc}$. Nur unter dieser

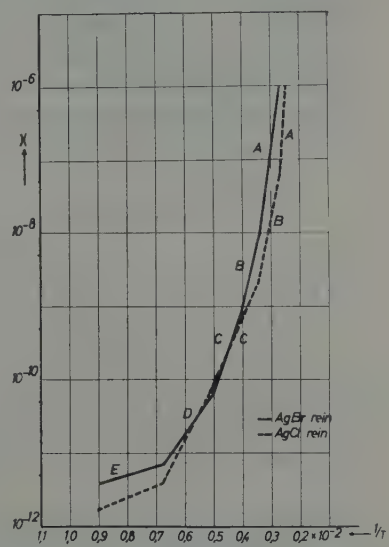


Fig. 4. Temperaturfunktionen der elektrischen Dunkel-Leitfähigkeit eines reinen, getemperten AgCl- und eines ebensolchen AgBr-Einkristalls. Man unterscheidet mehrere, einander überschneidende Geraden: A Eigenleitung; B, C, D und E Störleitungs-Teilkurven

Bedingung kann bei Gültigkeit von $u_{Ag_{\circ}^{+}} > u_{Ag_{\square}^{-}}$ in diesem Temperaturbereich [7] für die Wanderung der Silberionenlücken ($Ag_{\square}^{-}$) eine eigene Störleitungsteilkurve (B) in Erscheinung treten. Prinzipiell müßte es möglich sein, die Reinigung der Kristalle noch weiter zu treiben, bis schließlich auch bei tieferer Temperatur ($\leqq +20°$ C) $n_{Ag_{\circ}^{+}} \rightarrow n_{Ag_{\square}^{-}}$ wird und dadurch die Störleitungsteilgerade (B) verschwindet (reine Frenkel-Fehlordnung vorausgesetzt). Die Teilkurven D und E sind auf elektronische Störstellen zurückzuführen, welche nicht in allen reinen Halogensilberkristallen von vornherein vorhanden waren und auch nicht in allen Kristallen (durch Belichten) irreversibel gebildet werden konnten; diese Störstellen haben offenbar mit der Eigenfehlordnung der Silberhalogenide nichts zu tun (s. Abschnitt 3a).

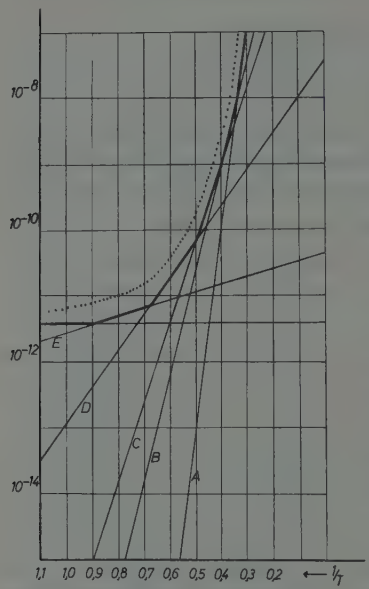


Fig. 4a. Überlagerungen der einzelnen Störleitungs-Teilkurven. A, B, C, D, E theoretische Einzelteilkurven. Kreuze: gemessene Überlagerungskurve

Daß das Frenkelsche Fehlordnungsgleichgewicht durch das rasche Abkühlen des Kristalles von $+20°$ C auf $-183°$ C eingefroren wird und daß für diesen Temperaturbereich deshalb bei den vorliegenden Messungen mit praktisch konstanter Frenkel-Störstellenkonzentration gerechnet werden kann [vgl. oben, Gl. (2d)] wird durch folgenden Versuch bestätigt: Wird ein reiner AgBr-Kristall rasch von $+20°$ C auf $-183°$ C abgekühlt und dann in der angegebenen Weise vermessen, so erhält man die Störstellenteilkurven in der erwähnten Weise. Kühlt man den AgBr-Kristall dagegen sehr langsam mit Kältemischungen von $+20°$ C ausgehend ab und mißt während dieser Abkühlung die Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit, so kann man den Kurventeil der Eigenleitung bei AgBr (nicht jedoch bei AgCl) auch noch ein Stück nach tieferen Temperaturen hin, als nach dem erstgenannten Verfahren möglich war, verfolgen (vgl. auch [24]). Dieser Versuch muß allerdings *mit reinsten Kristallen* durchgeführt werden, d.h. mit solchen, deren Störstellenkonzentrationen durch das thermische Gleichgewicht und *nicht* durch Verunreinigungen (Cd^{+2}, Ca^{+2}, Pb^{+2} usw.) bestimmt werden. In AgCl-Kristallen scheint im Gegensatz zu den AgBr-Kristallen das Frenkelsche Fehlordnungsgleichgewicht (nicht jedoch die Wanderung der Frenkel-Störstellen!) bereits bei Zimmertemperatur eingefroren zu sein.

Überlagerungserscheinungen. Die Eigenleitung A und auch die Störleitungs-Teilkurven B und C erstrecken sich im logarithmischen Diagramm bei Abwesenheit der Störstellen D und E über einen so großen Ordinatenbereich, daß die dazugehörigen Aktivierungsenergien aus den gemessenen Kurven direkt angebbar sind, nur an den Übergängen einer Störleitungsteilkurve in eine andere machten sich Überlagerungserscheinungen störend bemerkbar.

Bei Anwesenheit der Störstellen D und E waren jedoch störende Überlagerungserscheinungen vorhanden, welche nach einem in Fig. 4a angedeuteten graphischen Verfahren analysiert werden müssen. Wichtig ist für dieses Verfahren, daß unter bestimmten Bedingungen einzelne Störstellensorten (D oder auch E) auch für sich allein neben den Störleitungskurven B und C auftreten (siehe z.B. Teil D, Abschnitt 4 sowie die Fig. 10a und 10b), so daß ihre Aktivierungsenergien (d.h. die Anstiege der gemessenen Leitfähigkeitskurven) bereits bekannt sind. Weil alle gemessenen Störleitungsteilkurven im folgenden bezüglich ihrer absoluten Lage, d.h. bezüglich der Störstellenkonzentrationen nur qualitativ ausgewertet werden, soll auf die Kurvenzerlegung hier im einzelnen nicht weiter eingegangen werden.

2. Die Beeinflussung der Störleitung durch Zusätze und durch Vorbehandlung

Im folgenden werden nun Versuche beschrieben, die zu einer Zuordnung verschiedener Kurventeile zu bestimmten Störstellen führten.

a) Zusatz von Cadmiumhalogeniden. Wie aus den Fig. 5a und 5b hervorgeht, wird durch Zusatz von Cadmiumhalogenid zum Silberhalogenid der Kurventeil B erhöht, wogegen der Kurventeil C erniedrigt wird (Fig. 5a) oder auch durch größere Cd^{+2}-Zusätze ganz verschwindet (Fig. 5b).

Dies kann man deuten, wenn man den Kurventeil B der Aktivierung der $Ag^{-}_{\square}$-Wanderung und den Kurventeil C der Aktivierung der $Ag^{+}_{\circ}$-Wanderung zuordnet. Durch Einbau von Cadmiumionen in den Halogensilberkristall wird die Konzentration der Silberionenlücken ($Ag^{-}_{\square}$) vergrößert, weil ein Cadmiumion zwei Silberionen im Gitter ersetzt. Da aber die Bedingung (1a) für das Frenkel-Störstellengleichgewicht erfüllt bleibt:

$$n_{Ag^{+}_{\circ}} \cdot n_{Ag^{-}_{\square}} = f_F(T) \tag{1a}$$

wird die Konzentration der Zwischengittersilberionen ($n_{Ag^{+}_{\circ}}$) erniedrigt.

Beim raschen Abkühlen der Halogensilberkristalle von Zimmertemperatur auf tiefe Temperaturen wird die thermische Änderung der

Frenkel-Störstellenkonzentration „eingefroren"; damit wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich nur durch die thermische Aktivierung der Wanderung der Silberionenlücken ($Ag^-_\square$) geregelt. Der Kurventeil B entspricht also der Aktivierung der Silberionenlückenwanderung.

Durch Cd^{+2}-Zusatz wird die $Ag^-_\square$-Konzentration und damit auch der Kurventeil B erhöht.

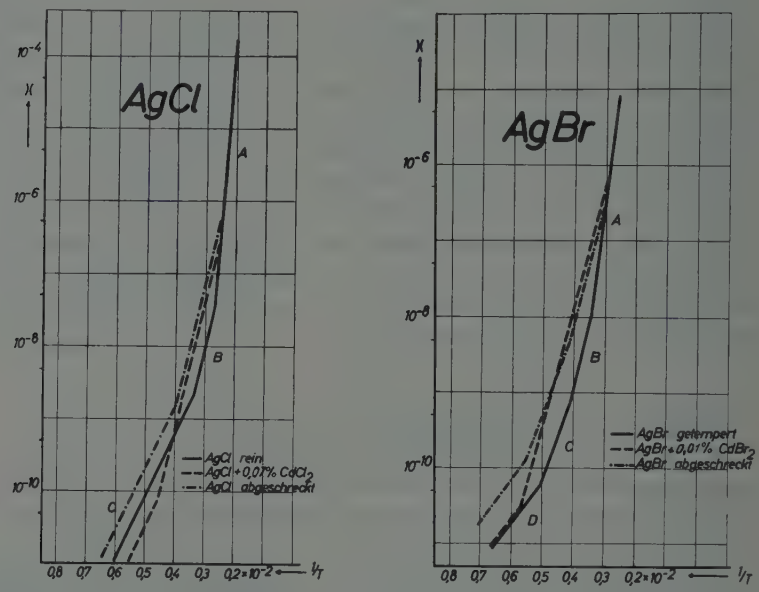


Fig. 5a u. b. a Veränderung der Störleitungskurven von AgCl durch Abschrecken auf −183° C und durch 0,01% $CdCl_2$-Zusatz. b Veränderung der Störleitungskurven von AgBr durch Abschrecken auf −183° C und durch 0,01% $CdBr_2$-Zusatz

Dieser Befund steht in Einklang mit Ergebnissen, welche von LEHFELD [*1*] an NaCl-Kristallen erhalten wurden. In NaCl-Kristallen liegt Schottkysche Fehlordnung vor [$Na^-_\square$ (Natriumionen-) und $Cl^+_\square$ (Chlorionenlücken)]. In diesen Kristallen schließt sich nach tiefen Temperaturen hin an die Eigenleitung eine geradlinige „Störleitungskurve" an, deren Lage im $\left(\log \varkappa / \frac{1}{T}\right)$-Diagramm durch Cu^{+2}- und durch Pb^{+2}-Zusatz erhöht wird [*1*]. Nun wird in den NaCl-Kristallen aber durch Cu^{+2}- oder Pb^{+2}-Zusatz die $Na^-_\square$-Konzentration vergrößert. Man kann deshalb durch Vergleich mit den hier genannten Versuchsergebnissen diese Störleitungskurve in NaCl-Kristallen der Aktivierung der Wanderung von Natriumionenlücken zuordnen.

Die Wanderung der Zwischengittersilberionen erfordert im Halogensilberkristall eine geringere Aktivierungsenergie ($U_{Ag_{\bigcirc}^{+}}$) als die der Silberionenlücken ($U_{Ag_{\square}^{-}}$). Im Temperaturbereich unterhalb des Überganges von Kurventeil *B* in Kurventeil *C* ist deshalb die Wanderung der Silberionenlücken mehr und mehr eingefroren, so daß jetzt die thermische Aktivierung der Silberionenwanderung die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt. Der Kurventeil *C* ist der Aktivierung der Silberionenwanderung über Zwischengitterplätze zuzuordnen. Durch Cd^{+2}-Zusatz wird die Konzentration der Zwischengittersilberionen ($Ag_{\bigcirc}^{+}$) herabgedrückt, entsprechend erniedrigt sich bei Cd^{+2}-Zusatz der Kurventeil *C*, oder aber er verschwindet bei genügend großem Cd^{+2}-Zusatz gänzlich.

Ein Vergleich der aus den Kurventeilen *B* und *C* bestimmbaren Aktivierungsenergien mit älteren Literaturwerten, die nach anderen Methoden mit erheblichem mathematischen Aufwand für die Wanderung der beiden Störstellen $Ag_{\square}^{-}$ und $Ag_{\bigcirc}^{+}$ erhalten wurden [7] und [8] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung:

	AgCl (eV)	AgBr (eV)	β-AgJ (hex.) (eV)
Aktivierungsenergie $U_{Ag_{\bigcirc}^{+}}$ für die Wanderung von $Ag_{\bigcirc}^{+}$			
Nach KURNICK [8]* . . .		0,15	
Nach TELTOW [7]	0,14	0,15	
Eigene Meßwerte	0,16	0,15	0,135
Aktivierungsenergie $U_{Ag_{\square}^{-}}$ für die Wanderung von $Ag_{\square}^{-}$			
Nach KURNICK [8]* . . .		0,36	
Nach TELTOW [7]	0,37	0,36	
Eigene Meßwerte	0,37	0,35	0,32

(Siehe auch Tabelle 1 am Schluß von Abschnitt C.)

Werden größere Mengen an Cd^{+2}-Ionen in das Kristallgitter eingebaut, so vergrößert sich allerdings nicht nur die absolute Lage, sondern wegen einer temperaturabhängigen Assoziation der Silberionenlücken ($Ag_{\square}^{-}$) mit den Cd^{+2}-Ionen (vgl. TELTOW [7]) auch der Anstieg der Störleitungs-Teilkurve *B*.

Auf die übrigen Störstellen-Teilkurven *D* und *E* war der Cd^{+2}-Zusatz ohne definierten Einfluß.

* Aus der Veröffentlichung von KURNICK [8] geht nicht eindeutig hervor, ob die dort angegebenen Zahlenwerte seine eigenen oder solche von TELTOW [7] sind (vgl. [7] mit [8]).

b) Abschrecken von reinen Halogensilberkristallen ohne Zusatz. Nach mehreren experimentellen Arbeiten ([7] bis [*10*] und [*14*]) existiert nur bei hohen Temperaturen (d.h. wenig unterhalb des Schmelzpunktes, bei AgBr etwa ab 330° C) in den reinen Halogensilberkristallen neben der Frenkelschen Fehlordnung auch ein nennenswerter Gleichgewichtsbetrag an Schottkyscher Fehlordnung (Halogenionenlücken $X^+_\square$ im Gleichgewicht mit Silberionenlücken $Ag^-_\square$). Für diese Schottkysche Fehlordnung gilt eine entsprechende Störstellen-Gleichgewichtsbedingung:

$$n_{X^+_\square} \cdot n_{Ag^-_\square} = f_S(T). \tag{1b}$$

Die Konzentration der Schottkyschen Fehlordnung ist jedoch offenbar auch bei den hohen Temperaturen sehr klein. Man beobachtet zwar in Schmelzpunktnähe für die Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit im $\left(\log \varkappa / \frac{1}{T}\right)$-Diagramm eine Abweichung der Eigenleitung vom geradlinigen Verlauf [7], es ist jedoch noch nicht sicher, ob diese Abweichung, welche größere Werte ergibt, als einem geradlinigen Verlauf entsprechen müßte, auf die Schottkysche Fehlordnung zurückzuführen ist.

Das Schottky-Störstellengleichgewicht ist mit dem Frenkel-Störstellengleichgewicht wegen der gemeinsamen Konzentration der Silberionenlücken ($n_{Ag^-_\square}$) gekoppelt:

$$n_{Ag^+_\circ} \cdot n_{Ag^-_\square} = f_F(T), \tag{1a}$$

$$n_{X^+_\square} \cdot n_{Ag^-_\square} = f_S(T). \tag{1b}$$

(Halogenionen können wegen ihrer Größe im Halogensilberkristall keine Zwischengitterplätze besetzen.) In den Fig. 6a und 6b sind die Temperaturfunktionen der elektrischen Leitfähigkeit von je einem Halogensilberkristall nach verschiedener, thermischer Vorbehandlung eingetragen. Man kann den Fig. 6a und 6b entnehmen: Durch Abschrecken auf tiefe Temperaturen läßt sich der bei hoher Temperatur im thermischen Gleichgewicht befindliche Fehlordnungszustand nach tiefen Temperaturen hinunterretten (s. auch [*14*]). Man erhält dann im reinen Kristall, der von 380° C auf −183° C abgeschreckt wurde, eine große $Ag^+_\circ$-Konzentration und eine noch größere $Ag^-_\square$-Konzentration (s. Fig. 6a und 6b, Kurve *1* sowie auch Fig. 5a und 5b). Da sich bei der hohen Temperatur auch Schottky-Defekte — nämlich Halogenionenlücken und Silberionenlücken — gebildet hatten, von denen diese zusätzlichen Silberionenlücken ebenfalls in das Frenkel-Gleichgewicht [Gl. (1a)] mit eingingen, ist im abgeschreckten Kristall (s. Kurve *1* in Fig. 6a und 6b) die Konzentration der Silberionenlücken größer als die der Zwischengittersilberionen.

Durch kurzes Erwärmen auf Zimmertemperatur bei AgBr und auf $+60°$ C bei AgCl stellt sich innerhalb einiger Minuten das dieser Temperatur entsprechende Frenkel-Gleichgewicht ein, d.h. es verschwinden so lange Zwischengittersilberionen in die Silberionenlücken:

$$Ag_{\bigcirc}^{+} + Ag_{\square}^{-} \rightarrow Ag_{G}, \qquad \text{(A)}$$

bis die Gl. (1a) für die entsprechende Temperatur erfüllt ist.

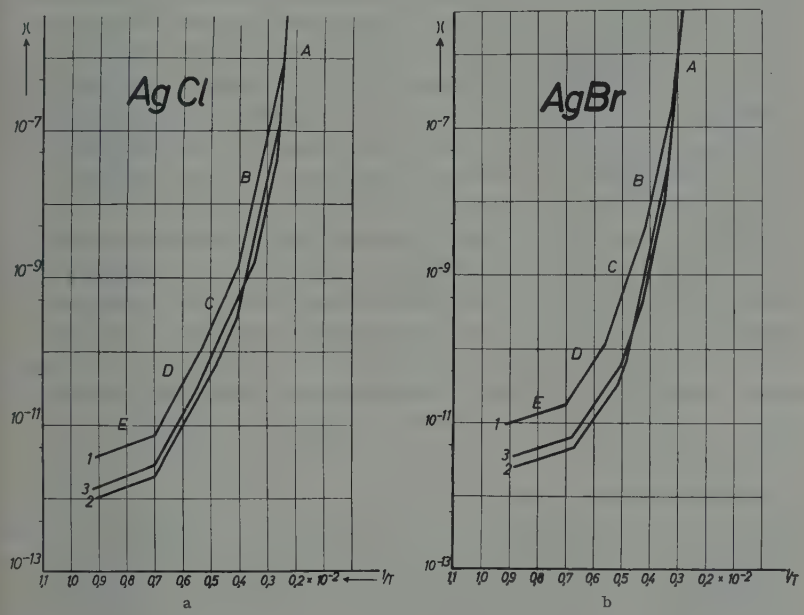


Fig. 6a u. b. a Einstellung der Fehlordnungsgleichgewichte in abgeschreckten AgCl-Kristallen. Kurve *1*: Kristall von 380° C auf $-183°$ C abgeschreckt. Kurve *2*: Derselbe Kristall, von $-183°$ C kurz auf $+20°$ C erwärmt. Kurve *3*: Derselbe Kristall, 48 Std bei $+20°$ C dunkel gelagert. b Einstellung der Fehlordnungsgleichgewichte in abgeschreckten AgBr-Kristallen. Kurve *1*: Kristall von 380° C auf $-183°$ C abgeschreckt. Kurve *2*: Derselbe Kristall von $-183°$ C kurz auf $+20°$ C erwärmt. Kurve *3*: Derselbe Kristall, 24 Std bei $+20°$ C dunkel gelagert

Dabei verschwinden die Silberionenlücken und die Zwischengittersilberionen um gleiche Beträge, so daß auch nach dieser Einstellung des Frenkel-Gleichgewichtes die Konzentration der Silberionenlücken um den gleichen Betrag größer sein muß als die der Zwischengittersilberionen (eingefrorene Schottky-Fehlordnung) (s. Kurve *2* in Fig. 6a und 6b).

Die Einstellung des Frenkel-Gleichgewichtes erfolgt bei AgCl bei $+60°$ C innerhalb 20 bis 40 min, bei AgBr bei $+20°$ C innerhalb 2 bis 4 min (s. auch Teil D, Abschnitt 4: Reversibilität des negativen Photoeffektes).

Neben der raschen Einstellung des Frenkel-Gleichgewichtes wird während der Dunkellagerung in den abgeschreckten Halogensilberkristallen noch eine zweite, sehr viel langsamere Veränderung der Störstellenkonzentration beobachtet: Innerhalb 48 Std tritt bei der Dunkellagerung der abgeschreckten AgCl-Kristalle bei Zimmertemperatur (bei AgBr-Kristallen innerhalb 24 Std) eine Verkleinerung der $Ag^-_\square$- und eine Vergrößerung der $Ag^+_\bigcirc$-Konzentration merklich ein. Der große $Ag^-_\square$-Überschuß, welcher durch die Schottky-Fehlordnung bei der hohen Temperatur entstanden war, verschwindet; vermutlich stellt sich durch diesen Prozeß das Schottky-Fehlordnungsgleichgewicht für Zimmertemperatur ein, d.h. die Schottky-Defekte sind nach längerer Zeit praktisch vollständig verschwunden. Auf eine Assoziation der Schottky-Defekte zu Lückenpaaren ($X^+_\square\, Ag^-_\square$), welche wegen ihrer Elektroneutralität nichts mehr zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, ist diese langsame Veränderung des Fehlordnungszustandes wegen der kleinen Assoziationsenergie und wegen der großen Beweglichkeit der Silberionenlücken wahrscheinlich nicht zurückzuführen. Die Frenkel-Gleichgewichtsbedingung (1a) bleibt während dieser Veränderung des Fehlordnungszustandes dann zu jedem Zeitpunkt erfüllt. Der Grenzzustand, der bei diesem Vorgang bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit schließlich angestrebt wird (s. Fig. 6a und 6b, Kurve *3*), ist der Zustand des getemperten und sehr langsam abgekühlten Kristalls, dem auch die Kurven der Fig. 4 entsprechen.

Die Halogenionenlücken ($X^+_\square$) sind offenbar so fest im Halogensilbergitter lokalisiert, daß sie nichts zur Leitfähigkeit beitragen, jedenfalls konnte bis jetzt keine Störleitungs-Teilkurve aufgefunden werden, die der Wanderung der Halogenionenlücken im elektrischen Feld entsprechen könnte.

Die in den Fig. 6a und 6b eingetragenen, an reinen Halogensilberkristallen erhaltenen Meßergebnisse zeigen, wie sehr die elektrische Störleitung selbst an ein und demselben reinen Kristall bei verschiedener Vorgeschichte des Kristalls in quantitativer Hinsicht verschieden sein kann. Bei flüchtiger Betrachtung könnte man deshalb zu der Auffassung gelangen, bei der Störleitung der Halogensilberkristalle handle es sich um wenig definierte Größen. Durch Bestimmung der Störleitung unter genau definierten Bedingungen, vor allem bei genauer Kenntnis der Vorgeschichte der Kristalle, konnte indessen unter Berücksichtigung der oben angeführten Einzelheiten Ordnung in diese Erscheinungen gebracht werden.

c) Bildung von Eigenfehlstellen durch mechanische Verformung. Durch mechanische Verformung von Halogensilberkristallen wird in diesen Kristallen nicht nur die strukturelle Fehlordnung vermehrt, sondern

auch die Konzentration der Eigenfehlstellen ($Ag^+_{\bigcirc}$ und $Ag^-_{\square}$) zumindest vorübergehend über den thermischen Gleichgewichtswert hinaus vergrößert. Dies konnte experimentell folgendermaßen bestätigt werden (vgl. Fig. 6c):

Die Kurve *1* in Fig. 6c gibt zunächst die gemessene Temperaturfunktion eines reinen AgBr-Kristalls wieder. Wenn man den plättchenförmigen, ziemlich plastischen AgBr-Kristall durch mehrmaliges schnelles Hin- und Herbiegen mechanisch verformt, darauf rasch auf −180° C abkühlt und dann während des Erwärmens die Messung der Leitfähigkeits-Temperaturfunktion wiederholt, so erhält man die Kurve *2*, welcher man eine durch die Verformung beachtlich vergrößerte $Ag^+_{\bigcirc}$-Konzentration und eine etwas weniger vergrößerte $Ag^-_{\square}$-Konzentration ablesen kann. Durch Lagerung bei +20° C nähert sich nach einer Verformung die Leitfähigkeitskurve wieder allmählich der Kurve *1*, die durch Verformung vergrößerte Eigenfehlstellenkonzentration strebt wieder dem thermischen Gleichgewichtswert zu. Sicherlich ist die Bildung von Eigenfehlstellen durch mechanische Verformung sehr von den näheren Verformungsbedingungen abhängig, es ist z. B. zu erwarten, daß Dehnung die Bildung von Ionenlücken ($Ag^-_{\square}$ und $X^+_{\square}$), Stauchung dagegen die Bildung von Zwischengitterionen ($Ag^+_{\bigcirc}$ und $X^-_{\bigcirc}$) begünstigt.

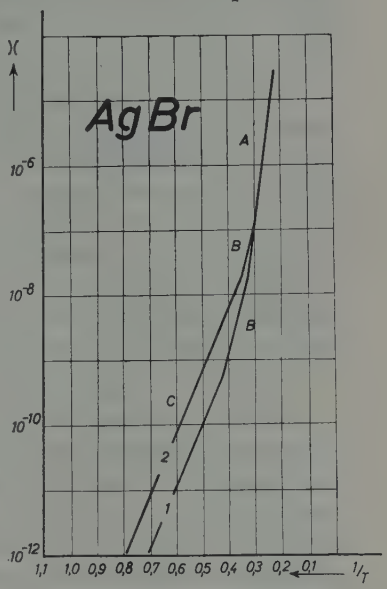


Fig. 6c. Veränderung des Eigenfehlordnungszustandes durch mechanische Verformung. Kurve *1*: Störleitungskurve des Kristalls vor der Verformung. Kurve *2*: Nach Verformung bei +20° C und raschem Abschrecken auf −183° C. Bei Dunkellagerung (+20° C) nach der Verformung geht die Kurve *2* wieder in die Kurve *1* über

Für solche Verformungsversuche ist es allerdings notwendig, möglichst reine Halogensilberkristalle zu verwenden, da Fremdstoffe in den Halogensilberkristallen besonders viele strukturelle Fehlstellen (Versetzungen) hervorrufen; die Kristalle werden durch Fremdstoffspuren spröde und brüchig, es ändert sich bei einer mechanischen Verformung solcher Kristalle sehr leicht deren Widerstandskapazität.

d) Einbau von Sulfidionen in das Kristallgitter. Durch Zusatz von Ag_2S zur AgBr-Schmelze wird vermutlich:

α) Ein Teil der Sulfidionen homogen auf Gitterplätze eingebaut (S^-_G) und dadurch die Konzentration der Halogenionenlücken vergrößert.

β) Ein Teil des zugesetzten Ag_2S inhomogen eingebaut.

γ) Ein Teil des Ag_2S unter Silberbildung thermisch zersetzt.

Je nach der Temperatur der Schmelze, der Schmelzdauer und den Abkühlbedingungen sind die einzelnen Anteile α, β und γ verschieden groß, so daß sich auch Halogensilberkristalle mit der gleichen zugesetzten Ag_2S-Menge verschieden verhalten können. Der inhomogen eingebaute und der unter Silberbildung zersetzte Ag_2S-Anteil ist vor allem für die in Abschnitt I, 3d und in Teil II beschriebenen Photoleitfähigkeitseffekte von Bedeutung, wogegen die auf Gitterplätze eingebauten Sulfidionen die Störstellengleichgewichte beeinflussen.

Für jedes homogen eingebaute Sulfidion ($S_{\bar{G}}^{-}$) bildet sich eine Halogenionenlücke ($X_{\square}^{+}$). Während der Herstellung der Ag_2S-haltigen Kristalle aus der Schmelze stellen sich bei der hohen Temperatur rasch die entsprechenden Gleichgewichtszustände ein: Die durch den Sulfidionenzusatz vergrößerte Konzentration der Halogenionenlücken verkleinert nach Gl. (1b) die Konzentration der Silberionenlücken. Gemäß Gl. (1a) muß sich dann die Konzentration der Zwischengittersilberionen gegenüber den sulfidfreien Kristallen vergrößern. Durch Abschrecken auf tiefe Temperaturen läßt sich dieser Fehlordnungszustand wieder nach tiefen Temperaturen hinunterretten.

Man erhält in den abgeschreckten sulfidhaltigen Kristallen den durch die Kurve *1* in Fig. 7a und 7b wiedergegebenen Fehlordnungszustand. Ein Vergleich der Kurven *1* in den Fig. 7a und 7b mit den entsprechenden Kurven *1* in den Fig. 6a und 6b zeigt, daß tatsächlich im abgeschreckten Kristall mit Sulfidzusatz die $Ag_{\bigcirc}^{+}$-Konzentration größer, die $Ag_{\square}^{-}$-Konzentration kleiner ist als im abgeschreckten, reinen Kristall. Außerdem wurde durch Zusatz von Ag_2S zum Halogensilberkristall im Temperaturgebiet von etwa $-80°$ C bis $-183°$ C eine Zusatzleitung gebildet, die hier als Zusatzleitung *S* bezeichnet werden soll (s. Fig. 7a und 7b). Diese Zusatzleitung *S* enthält offenbar eine ganze Reihe von elektronischen Störstellenarten, deren Störleitungs-Teilkurven einander überlagern; sie wurde bisher noch nicht analysiert. Mit zunehmendem Ag_2S-Gehalt der Kristalle nahm die Anfangsgröße der Zusatzleitung *S* zu. Bei kurzem Erwärmen auf Zimmertemperatur (5 bis 10 min bei AgBr) nach dem Abschrecken stellt sich jedoch auch im sulfidhaltigen Kristall wieder rasch das Frenkel-Gleichgewicht ein, welches dieser Temperatur entspricht; im Gegensatz zum reinen Kristall sinkt hier aber die $Ag_{\bigcirc}^{+}$-Konzentration (d.h. die Störstellen-Teilkurve *C*) viel stärker ab als die $Ag_{\square}^{-}$-Konzentration (Übergang von Kurve *1* nach Kurve *2* in Fig. 7a und 7b). Dieser Sachverhalt findet seine Erklärung in der im folgenden noch ausführlich behandelten Adsorption von Zwischengittersilberionen an inhomogen eingebautem Silbersulfid oder auch an Silberkeimen, welche durch thermische Zersetzung von Ag_2S bei der Kristallherstellung entstanden sind (s. Teil I, Abschnitt 3 und Teil II, Abschnitt 4).

Während einer längeren Dunkellagerung der sulfidhaltigen Kristalle bei Zimmertemperatur ist im Gegensatz zu reinen Kristallen die weitere Änderung der $Ag^{+}_{\bigcirc}$- und der $Ag^{-}_{\square}$-Konzentration im Kristall gering, wie man den Leitfähigkeitsmessungen entnehmen kann. Dies ist auch theoretisch einzusehen: Die Konzentration der bei der höheren Temperatur durch Schottky-Fehlordnung entstandenen Silberionenlücken ist

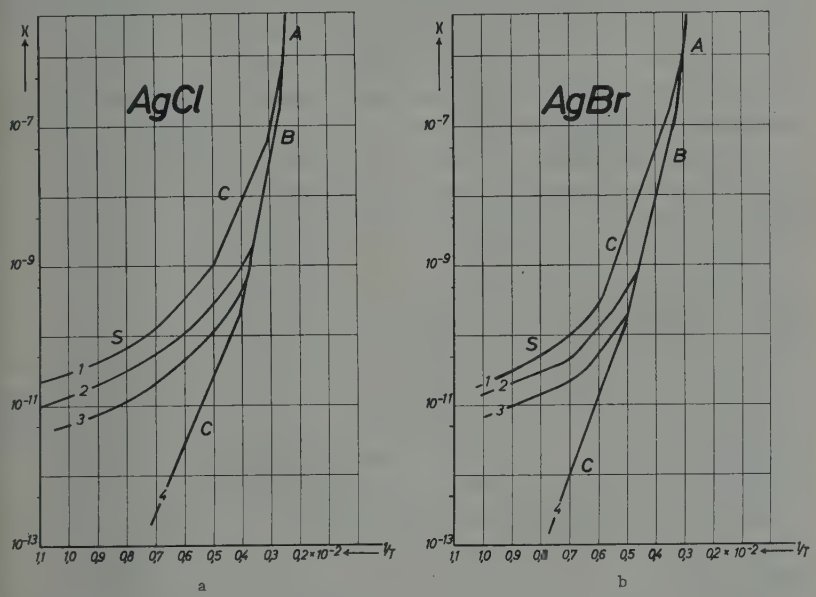


Fig. 7 a u. b. a Störleitungskurven von AgCl mit 0,01% Ag_2S-Zusatz. Einstellung der Fehlordnungsgleichgewichte. Kurve *1*: Kristall von 380° C auf −183° C abgeschreckt. Kurve *2*: Kristall von −183° C kurz auf +20° C erwärmt. Kurve *3*: Kristall 2 Std bei +20° C gelagert. Kurve *4*: Kristall 12 Std bei +20° C gelagert (Abbau der Zusatzleitung *S*). b Störleitungskurven von AgBr mit 0,01% Ag_2S-Zusatz. Einstellung der Fehlordnungsgleichgewichte. Kurve *1*: Kristall von +380° C auf −183° C abgeschreckt. Kurve *2*: Kristall von −183° C kurz auf +20° C erwärmt. Kurve *3*: Kristall 2 Std bei +20° C gelagert. Kurve *4*: Kristall 12 Std bei +20° C gelagert (Abbau der Zusatzleitung *S*)

wegen der großen Halogenionenlückenkonzentration in sulfidhaltigen Kristallen kleiner als in reinen Kristallen, so daß an sulfidhaltigen Kristallen ein Absinken der $Ag^{-}_{\square}$-Konzentration, das dann gemäß Gl. (1) ein Ansteigen der $Ag^{+}_{\bigcirc}$-Konzentration hervorrufen müßte, als Folge einer langsamen Einstellung der Schottky-Fehlordnung auf den Gleichgewichtszustand bei Zimmertemperatur kaum zu bemerken war. Eine langsame und sehr kleine Änderung des Fehlordnungszustandes (Einstellung des Schottky-Gleichgewichts bei 20° C) war in sulfidhaltigen Kristallen allerdings eindeutig im gleichen Sinne wie bei Kristallen ohne Zusatz festzustellen; die Änderung war aber so gering, daß sie in die Fig. 7a und 7b nicht eingetragen wurde.

Dagegen wurde die Zusatzleitung S durch zwei- bis fünfstündige Dunkellagerung bei $+20°$ C an allen Kristallen mindestens etwas, an einigen Kristallen sogar vollständig abgebaut. In den Kristallen, wo der Abbau der Zusatzleitung S vollständig erfolgte, ging die Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit im Laufe der Dunkellagerung bei $+20°$ C von Kurve *2* über Kurve *3* in Kurve *4* über (s. Fig. 7a und 7b).

Nach sehr langer Lagerung (etwa 1 bis 2 Tage) bildeten sich in den Ag_2S-haltigen Kristallen Störstellen E und Störstellen E', wie sie weiter hinten in die Fig. 11a und 11b eingetragen sind.

Vermutlich wird die Zusatzleitung S durch Elektronendonatoren hervorgerufen: Aus verschiedenartigen Donatorniveaus, welche z.B. auf die an Gitterplätzen eingebauten Sulfidionen (S_G^-) oder auch auf andere Störstellen zurückzuführen sind, werden auch bei tiefer Temperatur *Elektronen* ins Leitfähigkeitsband angeregt, welche die Zusatzleitung S verursachen.

Den beobachteten Abbau der Zusatzleitung S bei Dunkellagerung könnte man dann folgendermaßen erklären:

Im Laufe der Zeit werden die von den Elektronendonatoren (z.B. Sulfidionen S_G^-) thermisch ins Leitfähigkeitsband angeregten Elektronen durch tiefere Fallen [z.B. $(Ag_n Ag_m^{+m})$, $[(Ag_2S)_n Ag_m]^{+m}$ usw.] irreversibel eingefangen, so daß die Donatorniveaus S_G^- immer mehr und mehr an Elektronen verarmen und dadurch die Zusatzleitung S abnimmt.

Nur dann, wenn diese tieferen Elektronenfallen in genügender Konzentration im Kristall vorhanden sind, ist der Abbau der Zusatzleitung S vollständig.

Weitere Experimente über die Zusatzleitung S sind noch im Gang.

e) Einfluß der Silberionenkonzentration eines umgebenden Mediums auf das Frenkel-Fehlordnungsgleichgewicht. Wenn man Halogensilberkristalle mehrere Stunden in stark silberionenhaltiger Lösung ($\sim$0,1 n) badet und nachher gründlich mit reinstem Wasser abspült, so verschiebt sich das Frenkel-Gleichgewicht im Kristall: Es werden dabei an der Oberfläche der reinen Kristalle, deren Temperaturfunktion der Leitfähigkeit den Kurven *1* in Fig. 8a und Fig. 8b entspricht, Silberionen adsorbiert. Zwischen diesen adsorbierten Silberionen an der Oberfläche und den Zwischengittersilberionen im Kristallinnern besteht offenbar ein Gleichgewicht (s. auch [*15*]), jedenfalls wird durch *längeres* Baden in 10^{-1} n $AgNO_3$-Lösung die Konzentration der Zwischengittersilberionen merklich vergrößert und die Konzentration der Silberionenlücken entsprechend verkleinert (s. Fig. 8a und 8b, Kurve *1* und *2*).

Sehr *kurzzeitige* Behandlung der Kristalloberfläche (mehrere Sekunden) mit silberionen- oder auch bromionenhaltigen Lösungen *beliebiger*

Konzentration und darauffolgende Wässerung beeinflußt die Störleitungskurven praktisch *nicht*, wie eingehend nachgeprüft wurde. Die Ag^+-Ionen brauchen Zeit, um in das Kristallinnere einzudiffundieren. Es handelt sich bei allen diesen Badeversuchen also *nicht* um Oberflächenleitfähigkeitseffekte (s. auch Fußnote ** auf S. 458).

Von Gitterplätzen, welche im Oberflächenbereich des Kristalls liegen, werden leichter Silberionen unter Bildung von Silberionenlücken ($Ag^-_\square$) an

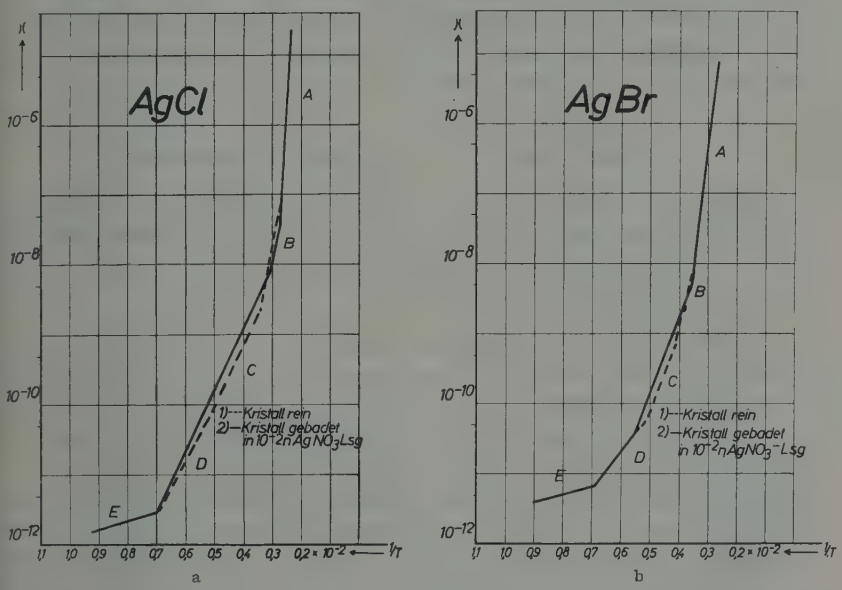


Fig. 8 a u. b. a Beeinflussung des Frenkel-Fehlordnungsgleichgewichtes in AgCl-Kristallen durch die Silberionenkonzentration der Umgebung. Kurve *1*: Kristall ohne Vorbehandlung. Kurve *2*: Kristall 30 min in 10^{-1} n $AgNO_3$. b Beeinflussung des Frenkel-Fehlordnungsgleichgewichts in AgBr-Kristallen durch die Silberionenkonzentration der Umgebung. Kurve *1*: Kristall ohne Vorbehandlung. Kurve *2*: Kristall 30 min in 10^{-1} n $AgNO_3$-Lösung

die Kristalloberfläche gebracht, als daß Silberionen im Kristallinnern ihre Gitterplätze verlassen und sich unter Bildung von Silberionenlücken auf Zwischengitterplätze begeben. Es besteht deshalb neben dem Frenkel-Gleichgewicht (*A*) auch ein Gleichgewicht zwischen der Kristalloberfläche und den Silberionenlücken, so daß die $Ag^-_\square$-Konzentration ($n_{Ag^-_\square}$) mit zunehmendem Verhältnis: Oberfläche/Volumen, d.h. mit abnehmender Kristallgröße größer wird. Wegen der Koppelung von $n_{Ag^-_\square}$ mit der Ag^+_O-Konzentration $n_{Ag^+_O}$ durch die Frenkel-Gleichgewichtsbedingung (1a) nimmt dann $n_{Ag^+_O}$ mit abnehmender Kristallgröße ab. Dieser Effekt kann bereits beim Vermessen von Preßkörpern aus feinkörnigen Halogensilberpulvern stören.

f) Halogenzusatz. Zusatz von Halogen zu Halogensilber-Einkristallen durch mehr als 12stündiges Einlegen der Kristalle in gesättigte wäßrige Halogenlösung ließ gegebenenfalls vorhandene Leitfähigkeits-Teilkurven *D* und *E* vollständig verschwinden. Die Teilkurven *A*, *B* und *C* blieben dagegen praktisch ungeändert. Neue Leitfähigkeits-Teilkurven, die etwa auf eine Defektelektronenleitung zurückzuführen wären, konnten in dem hier erörterten Temperaturgebiet nicht beobachtet werden (s. jedoch Teil D, Abschnitt 5). Vermutlich blieben bei diesen Versuchen nur *die* Halogenatome im Halogensilberkristall, welche in irgendwelchen Defektelektronenfallen eingefangen worden waren. Die anderen wurden bei der Messung ins Vakuum desorbiert.

3. Photochemische Veränderungen der Störleitung

Die in diesem Kapitel beschriebenen photochemischen Veränderungen wurden, falls nicht anders angegeben, an AgCl-Kristallen mit Hg-Licht der Wellenlänge 365,5 mμ, an AgBr-Kristallen mit Hg-Licht der Wellenlänge 436 mμ hervorgerufen.

a) Veränderung der Störleitung durch Belichten von Halogensilber-Einkristallen ohne Zusatz. α) Die Veränderung der Störleitungs-Teilkurven *B* und *C*. Wenn ein (silberspurenhaltiger) Halogensilberkristall bei −183° C längere Zeit belichtet und dann durch langsames Erwärmen die Temperaturfunktion seiner Leitfähigkeit gemessen wurde, so war keinerlei Änderung dieser beiden Störleitungs-Teilkurven festzustellen. Wurde dagegen nach kurzer Erwärmung auf Zimmertemperatur des bei tiefer Temperatur vorbelichteten Kristalls die Messung wiederholt, so war die Störleitungs-Teilkurve *C* sehr wenig, doch deutlich merkbar abgesunken. Die Störleitungs-Teilkurve *B* war kaum merklich vergrößert. Viel ausgeprägter trat dieser Effekt an Kristallen auf, denen absichtlich Ag_2S zugesetzt worden war (s. Abschnitt 3d). Wurde der zusatzfreie, silberspurenhaltige Kristall bei +20° C belichtet, so war diese Veränderung gleichfalls größer: Es sank die Störleitungs-Teilkurve *C* beträchtlich ab (s. Fig. 9a und 9b). Die Differenz zwischen der ausgezogenen Kurve (Kristall unbelichtet) und der gestrichelten Kurve (Kristall bei +20° C belichtet) in den Fig. 9a und 9b entspricht dem negativen Photoeffekt (s. Teil D, Abschnitt 3).

Sehr wesentlich ist nun in diesem Zusammenhang der Befund, daß die hier beschriebene Veränderung der Störleitungs-Teilkurven *B* und *C* durch Belichten nur dann erhalten wird, wenn Spuren von Silber, Gold oder Ag_2S am Kristall anwesend sind. Diese Tatsache sowie die an Ag_2S-haltigen Kristallen besonders deutliche Zerlegung der photochemischen Veränderung in zwei Einzelschritte:

1. Tieftemperaturbelichtung;
2. Lagerung bei $+20°$ C

führt zu folgendem Schluß:

Keime aus Silber, Gold oder Silbersulfid, die sehr klein sein können (in den Dimensionen des latenten Subbildes sollen diese Gebilde besser als „Reifkeime" oder als „Keimbildungszentren" bezeichnet werden), halten Silberionen adsorbiert. Es besteht ein temperaturabhängiges

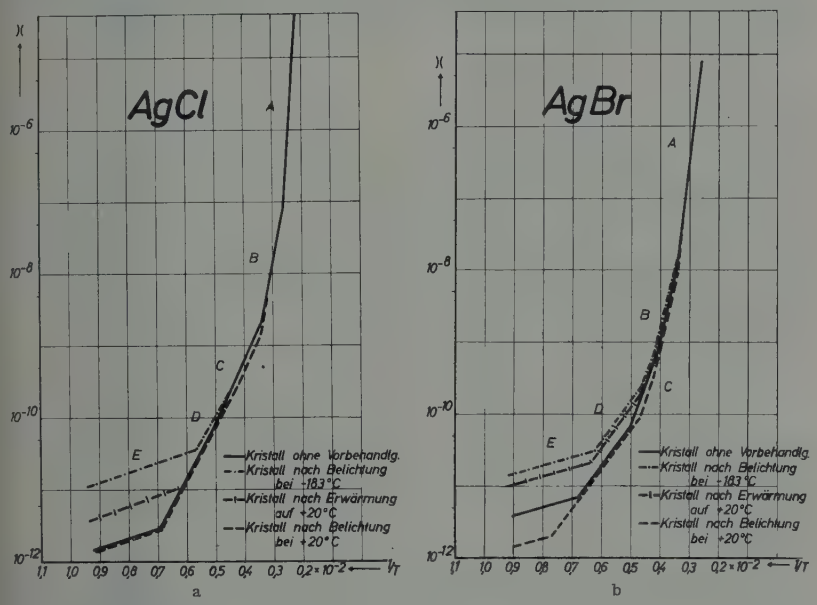


Fig. 9a u. b. a Veränderung der Störleitungskurven von reinen AgCl-Kristallen durch Belichten (365,5 mμ). b Veränderung der Störleitungskurven von reinen AgBr-Kristallen durch Belichten (436 mμ)

Adsorptionsgleichgewicht (C) zwischen den im Kristall bei nicht zu tiefen Temperaturen freibeweglichen Zwischengittersilberionen und den an Keimen (K) adsorbierten Silberionen:

$$\left.\begin{array}{c} m\,\mathrm{Ag}^{+}_{\bigcirc} + K \rightleftharpoons (\mathrm{Ag}_m\,K)^{+m} \\ (K = \mathrm{Ag}_n\,,\ \mathrm{Au}_n \text{ oder } (\mathrm{Ag}_2\mathrm{S})_n)\,. \end{array}\right\} \qquad (C)$$

Die Existenz eines solchen Adsorptionsgleichgewichts wird auch durch die folgende Beobachtung bestätigt: Bereits durch Abscheidung von Ag-, Au- oder Ag_2S-Keimen an der Oberfläche von sehr dünnen Halogensilberkristallen sinkt die Störleitungs-Teilkurve C, welche den $Ag^{+}_{\bigcirc}$ zugeordnet wird, ab. Offenbar diffundieren die Zwischengittersilberionen in solchen dünnen Kristallen an die Kristalloberfläche und werden dort

an den Keimen adsorbiert, so daß ihre Konzentration im Kristall abnimmt.

Ein derartiges Adsorptionsgleichgewicht, das überdies mit zunehmender Keimgröße mehr und mehr nach rechts verschoben sein soll, wird neuerdings auch von J. W. MITCHELL angenommen (J. W. MITCHELL, persönliche Mitteilungen).

Nur solche, durch Silberionenadsorption positiv geladene Keime können Photoelektronen einfangen (vgl. auch [*19*]). Durch den Elektroneneinfang wird die positive Ladung des Keimes $(Ag_m K)^{+m}$ verkleinert:

$$(Ag_m K)^{+m} + \Theta \rightarrow (Ag_m K)^{+m-1}.$$

Dabei wird das Adsorptionsgleichgewicht (*C*) gestört. Bei nicht zu tiefer Temperatur, wenn eine Wanderung der Zwischengittersilberionen möglich ist, werden erneut Silberionen adsorbiert. Dadurch sinkt im Kristall die Konzentration der Zwischengittersilberionen ab, und weil diese über das Frenkel-Gleichgewicht mit der Konzentration der Silberionenlücken nach Gl. (1a) gekoppelt ist, steigt in dem Temperaturbereich, in welchem eine Neueinstellung des Frenkel-Gleichgewichts (*A*) möglich ist (Temperaturbereich der Eigenleitung), die $Ag_{\square}^{-}$-Konzentration an.

β) Veränderung der Störleitungs-Teilkurven *D* und *E* durch Belichten. Bezüglich der Störstellen *D* und *E* verhielten sich die einzelnen reinen Halogensilberkristalle ohne ersichtlichen Grund verschieden: Es gab Kristalle, in denen die Störstellen *D* und *E* bereits von vornherein vorhanden waren und in denen die *D*- und *E*-Konzentration durch Tieftemperaturbelichtung irreversibel vergrößert werden konnte (s. Fig. 9a und 9b). Andererseits gab es Kristalle, welche keine Störstellen *D* und *E* enthielten und in denen auch durch Tieftemperaturbelichtung keine solchen irreversibel gebildet wurden. In manchen Kristallen bildeten sich aber solche Störstellen reversibel während der Belichtung und zerfielen danach wieder im Dunkeln. Dieser Zerfall war dann, wie oben erwähnt, in einigen Kristallen unvollständig (s. Fig. 9a und 9b). Durch Rotbelichtung (600 bis 800 mμ) bei +20° C und auch bei −183° C wurden gegebenenfalls im Kristall anwesende Störstellen *D* und *E* reversibel abgebaut. Dies deutet darauf hin, daß die Störstellen *D* und *E* elektronischer Natur sind.

Wenn man reine Halogensilberkristalle, welche von vornherein keine Störstellen *D* und *E* enthielten (s. Kurve *1* in Fig. 10a und 10b), bei tiefen Temperaturen belichtet und darauf während fortdauernder Belichtung (mit $4 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1}) die Temperaturfunktion ihrer Leitfähigkeit gemessen hat, so erhielt man die Kurve *2* in den Fig. 10a und 10b. Bei tiefen Temperaturen war die Leitfähigkeit um den konstanten primären Photoeffekt vergrößert und damit praktisch

unabhängig von der Temperatur. Außerdem trat bei höherer Temperatur lediglich der sekundäre Photoeffekt (II) in Erscheinung (s. Teil D, Abschn. 4).

Die Kurve *3* in Fig. 10a wurde erhalten, indem die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit eines bei 20° C *vorbelichteten oder auch eines*

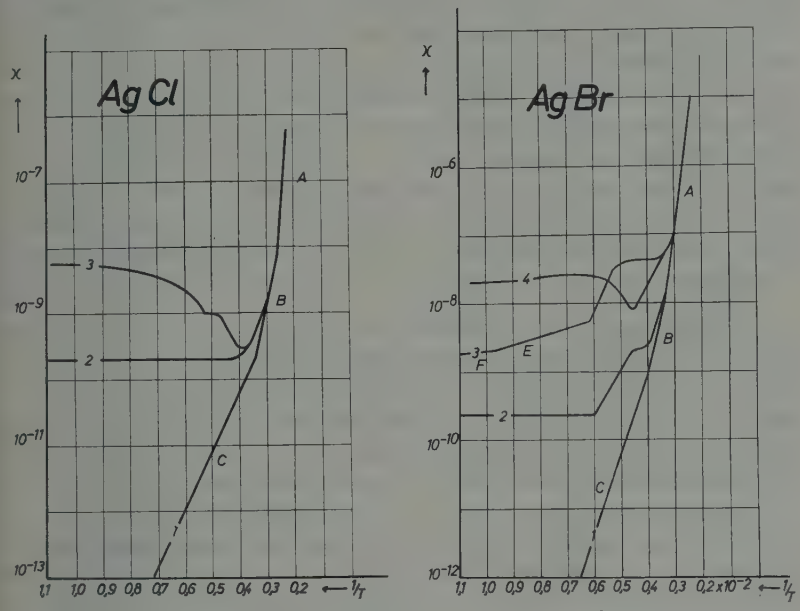


Fig. 10a u. b. a Kurve *1*: Störleitung von reinem AgCl *im Dunkeln*. Kurve *2*: Störleitung von reinem AgCl *während der Belichtung* mit $4 \cdot 10^{12}$ Quanten $\cdot$ $sec^{-1} \cdot cm^{-2}$. Bei tiefer Temperatur: Primärer Photoeffekt. Bei höherer Temperatur: Sekundärer Photoeffekt (II). Kurve 3: Störleitung von bei 20° C vorbelichtetem *oder* chloriertem AgCl *während der Belichtung* mit $4 \cdot 10^{12}$ Quanten $\cdot$ $sec^{-1} \cdot cm^{-2}$. Bei tiefer Temperatur: Sekundärer Photoeffekt (III). Bei höherer Temperatur: Störstellen *E* und *D*. b Kurve *1*: Störleitung von reinem AgBr *im Dunkeln*. Kurve *2*: Störleitung von reinem AgBr *während der Belichtung* mit $4 \cdot 10^{12}$ Quanten $\cdot$ $sec^{-1} \cdot cm^{-2}$. Bei tiefer Temperatur: Primärer Photoeffekt. Bei höherer Temperatur: Sekundärer Photoeffekt (II). Kurve 3: Störleitung von bei 20° vorbelichtetem AgBr *während der Belichtung* mit $4 \cdot 10^{12}$ Quanten $\cdot$ $sec^{-1} \cdot cm^{-2}$. (Störstellen *E* und *D*.) Kurve *4*: Störleitung von bromiertem AgBr *während der Belichtung* mit $4 \cdot 10^{12}$ Quanten $\cdot$ $sec^{-1} \cdot cm^{-2}$. Bei tiefer Temperatur: Sekundärer Photoeffekt (III)

chorierten AgCl-Kristalls während einer Belichtung mit $4 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot$ $cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ (365,5 mμ) vermessen wurde. Man sieht aus der Figur: Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Leitfähigkeitserhöhung um mehr als eine Zehnerpotenz größer als die des primären Photoeffekts (vgl. Kurve *2*) und zeigt einen negativen Temperaturkoeffizienten. Sie wird in Teil D, Abschnitt 5 als sekundärer Photoeffekt (III) bezeichnet).

Die AgBr-Kristalle verhalten sich dagegen anders: In Fig. 10b zeigt die Kurve *3* die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit, welche während der Bestrahlung eines bei +20° C *vorbelichteten* AgBr-Kristalls mit

$4 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot$ $cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ (436 mμ) erhalten wurde. Auch an diesen Kristallen ist bei sehr tiefen Temperaturen eine größere Leitfähigkeitserhöhung vorhanden, als dem Primäreffekt entspricht. Bei höheren Temperaturen sind jedoch verschiedene Störstellen zu erkennen, die sich während der Belichtung teils irreversibel, zum überwiegenden Teil jedoch reversibel während der Belichtung bilden. *Erst durch längeres Bromieren* von vorbelichteten oder auch von unvorbelichteten AgBr-Kristallen wurde bei dieser Messung ein Kurvenverlauf erhalten (s. Kurve *4* in Fig. 10b), wie er dem an AgCl-Kristallen gemessenen Verlauf der Kurve *3* in Fig. 10a entspricht. Der sekundäre Photoeffekt (*III*) war also an AgBr-Kristallen im Gegensatz zu den AgCl-Kristallen nicht etwa auch durch Vorbelichtung, sondern nur durch Halogenierung zu erhalten (s. Teil D, Abschnitt 5). Nach einer Bromierung eines AgBr-Kristalls konnte durch längeres Belichten bei $+20°$ C die Leitfähigkeitskurve *4* in eine solche vom Typ der Kurve *3* (Fig. 10b) zurückverwandelt werden.

b) Veränderung der Störleitung durch Belichten von halogenierten Kristallen. Eine bleibende Veränderung der $Ag^{-}_{\square}$- oder der $Ag^{+}_{\bigcirc}$-Konzentration ist beim Belichten von halogenierten Kristallen nicht zu erwarten (s. Teil D, Abschnitt 3). Dementsprechend waren auch nach dem Belichten von halogenierten Kristallen bei $-183°$ C und bei $+20°$ C die Störstellen-Teilkurven *B* und *C* absolut unverändert geblieben. Die Bildung der Störstellen *D*, *E* und *F* in halogenierten Kristallen während der Belichtung wurde schon im vorigen Abschnitt beschrieben, manchmal blieb ein Teil der Störstellen *D* und *E* in halogenierten Kristallen auch noch nach der Belichtung irreversibel bestehen. Alle Störstellen *D* und *E* verschwanden aber in den halogenierten Kristallen bereits im Dunkeln vollständig nach Erwärmen auf $-100°$ C.

c) Veränderung der Störleitung beim Belichten von Cd^{+2}-haltigen Kristallen. Die oben für zusatzfreie, silberspurenhaltige Kristalle beschriebene photochemische Veränderung der Störleitungs-Teilkurven *B* und *C* wurde bei Kristallen mit Cd^{+2}-Zusatz mit zunehmendem Cd^{+2}-Gehalt kleiner und kleiner. Die Störleitungs-Teilkurven *B* und *C* von Halogensilberkristallen mit 0,01% Cd^{+2}-Zusatz wurden durch Belichten bereits nicht mehr verändert. Bei wesentlich kleineren Cd^{+2}-Zusätzen wurde dagegen noch eine entsprechende Veränderung beobachtet. Dies ist folgendermaßen zu deuten: Die $Ag^{+}_{\bigcirc}$-Konzentration im Kristall wird durch den Cd^{+2}-Zusatz verkleinert. Dementsprechend ist in diesen Kristallen vermutlich das Adsorptionsgleichgewicht (*C*) so verschoben, daß weniger Silberionen im statistischen Mittel an „Keimbildungszentren" adsorbiert sind und dort mit Photoelektronen kombinieren können als in reinen Kristallen. Die Abnahme der an sich schon sehr kleinen $Ag^{+}_{\bigcirc}$-Konzentration durch Belichten wird in Kristallen mit

genügend großem Cd^{+2}-Zusatz deshalb unmeßbar klein. Halogensilberkristalle mit genügend großem Cd^{+2}-Zusatz zeigten dementsprechend auch beim Belichten bei $+20°$ C keinen negativen Photo-Leitfähigkeitseffekt (s. Teil II, Abschnitt 3). Die Störstellen *D* und *E* traten in Cd^{+2}-haltigen Kristallen in gleicher Menge und mit denselben Eigenschaften auf wie in den Kristallen ohne Zusatz.

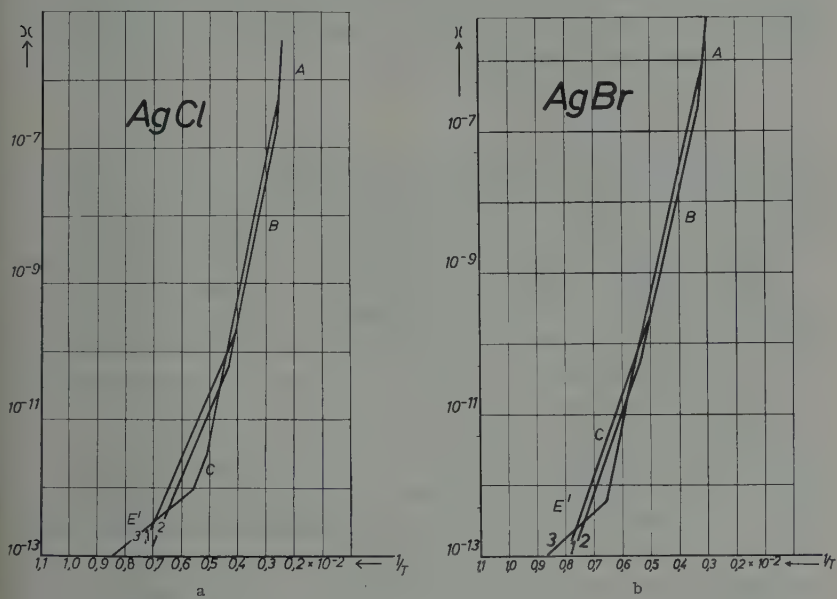


Fig. 11 a u. b. a Veränderung der Störleitungskurven von AgCl-Kristallen mit 0,01% Ag_2S-Zusatz durch Belichten. Kurve *1*: Kristall nach Dunkellagerung, entspricht Kurve *4* in Fig. 7a. Kurve *2*: Kristall bei $-183°$ C belichtet und danach 10 min bei $+20°$ C gelagert. Kurve *3*: Kristall bei $+20°$ C belichtet. b Veränderung der Störleitungskurven von AgBr-Kristallen mit 0,01% Ag_2S-Zusatz durch Belichten. Kurve *1*: Kristall nach Dunkellagerung, entspricht Kurve *4* in Fig. 7b. Kurve *2*: Kristall bei $-183°$ C belichtet und danach 10 min bei $+20°$ C gelagert. Kurve *3*: Kristall bei $+20°$ C belichtet

d) Veränderung der Störleitung beim Belichten von Ag_2S-haltigen Kristallen. Wenn man einen Halogensilberkristall, dem durch Ag_2S-Zusatz zur Schmelze sehr kleine Mengen Ag_2S ($<0{,}01\%$) inhomogen eingelagert wurden, dessen Zusatzleitung *S* durch 12stündige Dunkellagerung vollständig abgebaut wurde, dessen Temperaturfunktion der Leitfähigkeit also der Kurve *4* in den Fig. 7a und 7b entspricht (Kurve *1* in Fig. 11a und 11b), bei tiefer Temperatur ($-183°$ C) belichtet, so bleiben die Störleitungs-Teilkurven *B* und *C* vollkommen ungeändert. Wird dagegen der bei tiefer Temperatur vorbelichtete Kristall kurze Zeit auf Zimmertemperatur erwärmt und danach ohne weitere Belichtung erneut die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit gemessen, so ist dann die Konzentration der Zwischengittersilberionen verkleinert, die

Konzentration der Silberionenlücken vergrößert (s. Kurve *2* in Fig. 11a und 11b). Bei der Tieftemperaturbelichtung wird die positive Ladung der „Keimbildungszentren" durch die Photoelektronen verkleinert, z.B.:

$$[(Ag_2S)_n\,Ag]_m^{+m} + \Theta \rightarrow [(Ag_2S)_n\,Ag_m^{+m-1}].$$

Nach der Erwärmung auf Zimmertemperatur werden dann erneut Silberionen an die „Keimbildungszentren" angelagert (Neueinstellung des Adsorptionsgleichgewichtes):

$$[(Ag_2S)_n\,Ag_m^{+m-1}] + Ag_{\bigcirc}^{+} \rightarrow [(Ag_2S)_n\,Ag_{m+1}^{+m}].$$

Die Konzentration der Ag_2S- und Ag-Keimbildungszentren war in diesen Ag_2S-haltigen Halogensilberkristallen so groß, daß hier im Gegensatz zu den Kristallen ohne Zusatz (s. Abschnitt 3a) die beiden Elementarschritte eindeutig nacheinander verfolgt werden konnten.

Wird der sulfidhaltige Halogensilberkristall andererseits bei Zimmertemperatur belichtet, so tritt die entsprechende Veränderung der Störleitungs-Teilkurven *B* und *C* besonders stark auf (s. Kurve *3* in Fig. 11a und 11b), daneben bildet sich eine Störstellensorte *E'* als photochemisches Reaktionsprodukt.

Es konnte ferner gefunden werden, daß auch an *reinen, silberfreien*, kompakten, den Halogensilberkristall verschleiernden Ag_2S-Keimen, welche aus sulfidionenhaltigen Lösungen ($c = 10^{-2}$ bis 10^{-6} Mol/Liter) an reinen Oberflächen von sehr dünnen Halogensilberkristallen abgeschieden worden sind, Zwischengittersilberionen ($Ag_{\bigcirc}^{+}$) adsorbiert werden: Allein durch die Abscheidung dieser Ag_2S-Keime sank die Störleitungs-Teilkurve *C*, welche der Wanderung der Zwischengittersilberionen zuzuordnen ist, merklich ab. Die abgeschiedenen kompakten Ag_2S-Keime ziehen offensichtlich (wie auch Ag- und Au-Keime) die im Halogensilberkristall nur in geringer Konzentration anwesenden Zwischengittersilberionen über Diffusionsprozesse bis zu einem Gleichgewichtswert aus dem Halogensilberkristall heraus.

Die auf diese Weise an die Kristalloberfläche gebrachten und durch Silberionenadsorption positiv geladenen, kompakten Ag_2S-Keime wirken im Sinne der Theorie von GURNEY und MOTT [*11*] als Elektronenfallen: Durch Belichten wird die Störleitungs-Teilkurve *C* dann noch weiter erniedrigt (negativer Photoeffekt, s. Abschnitt D/3).

Die positive Aufladung der kompakten Ag_2S-Keime erfolgt allerdings — genau wie auch die der Ag- und die der Au-Keime — statistisch. Im ungeladenen oder auch in weniger stark geladenem Zustand (statistische Schwankungen!) können alle diese Keime auch Defektelektronen einfangen, wie dies von J.W. MITCHELL und dessen Mitarbeitern bereits ausführlich diskutiert worden ist.

Für gegebenenfalls monomolekular an der reinen Halogensilberkristalloberfläche adsorbiertes reines Ag_2S gilt die oben erläuterte Vorstellung über die Silberionenadsorption und die damit verbundene Elektronenfallen-Funktion sinngemäß nicht.

Der in Abschnitt II, 2, d beschriebene Abbau der Zusatzleitung S wird durch eine Rot- oder Blaubelichtung bei $-183°$ oder bei $+20°$ C beschleunigt. Auch die Störstellen E' und E werden durch Rotbelichtung sowie auch durch Blaubelichtung bei $-183°$ C und auch bei $+20°$ C abgebaut.

Andererseits werden *während* einer Blaubelichtung (dagegen nicht oder aber nur äußerst wenig während einer Rotbelichtung mit gleicher Quantenzahl) in den Ag_2S-haltigen Kristallen Störstellen E und E' als photochemische Reaktionsprodukte gebildet: Mißt man die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit von Ag_2S-haltigen Kristallen während einer Blaubelichtung, so erhält man Störleitungskurven, aus denen eine während der Belichtung vergrößerte E- und E'-Konzentration im Kristall abzulesen ist. Nach der Blaubelichtung ist dagegen die Konzentration der Störstellen E und E' kleiner als vor der Belichtung.

Sind größere Mengen ($>0{,}01\,\%$) Ag_2S in den Kristall inhomogen eingebaut, so ist die adsorbierte $Ag^+_{\bigcirc}$-Menge so groß, daß die Störleitungs-Teilkurve C überhaupt verschwunden ist. Beim Belichten bei $+20°$ C sinkt aber offenbar die sehr kleine $Ag^+_{\bigcirc}$-Konzentration im Kristall noch weiter ab, jedenfalls steigt [infolge Koppelung von $n_{Ag^+_{\bigcirc}}$ mit $n_{Ag^-_{\square}}$ nach Gl. (1a)] die $Ag^-_{\square}$-Konzentration ($n_{Ag^-_{\square}}$) an, die Störleitungs-Teilkurve B wird durch Belichten erhöht (s. Teil II, Abschnitt 6, sekundärer Photoeffekt IV).

Tabelle 1

Bezeichung der Teilkurven in den Figuren	Aktivierungsenergie				Mechanismus
	AgCl (eV)	AgBr (eV)	β-AgJ (hex.) (eV)	physikalische Bedeutung	
A	1,00	0,78	0,70	$\frac{1}{2} W_F + U_{Ag^+_{\bigcirc}}$	Eigenleitung (zunehmende Störstellenkonzentration n_T mit zunehmender Temperatur)
B	0,37	0,35	0,32	$U_{Ag^-_{\square}}$	Wanderung der $Ag^-_{\square}$ (n_T = const)
C	0,16	0,15	0,135	$U_{Ag^+_{\bigcirc}}$	Wanderung der $Ag^+_{\bigcirc}$ (n_T = const)
D	0,127	0,115			
E	0,033	0,032			
E'	0,090	0,084			

4. Maxima in der Temperaturfunktion der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen

Bei manchen Kristallen traten nach der Tieftemperaturbelichtung thermisch instabile und auch thermisch stabile Maxima in der Temperaturfunktion der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen auf. Diese Maxima waren jedoch nur unter wenig definierten Bedingungen an einigen wenigen Kristallen zu beobachten, die aus bestimmten Schmelzen gezüchtet worden waren. Es war bisher nicht möglich, diese durch bestimmte Zusätze planmäßig hervorzurufen.

D. Diskussion verschiedener Photoleitfähigkeitseffekte

Vorbemerkungen

In der Literatur wurden schon mehrere Photoleitfähigkeitseffekte an Halogensilberkristallen beschrieben [*1*] bis [*4*]; die Mechanismen, nach denen diese Photoleitfähigkeitseffekte auftreten, sind jedoch bisher noch nicht so durchsichtig, wie man wünschen sollte.

Die Ausführungen des Teils I dieser vorliegenden Arbeit ergaben nun auch für die einzelnen Photoleitfähigkeitseffekte neue Gesichtspunkte, so daß eine weitere Untersuchung und eine Diskussion dieser Effekte im Anschluß an die im Teil I beschriebenen Untersuchungen notwendig erschien und zum Teil auch neue Ergebnisse brachte.

An Halogensilberkristallen beobachtet man unter verschiedenen Bedingungen beim Belichten sechs verschiedene Leitfähigkeitsänderungen:

1. Den primären Photoeffekt [*1*], [*4*].

(Positiv, reversibel, trägheitslos bei genügend starker Bestrahlung [*4*], beobachtbar nur bei tiefen Temperaturen, zurückzuführen auf Photoelektronen und Defektelektronen.)

2. Den sekundären Photoeffekt (I), [*1*].

(Positiv, tritt nur bei tiefen Temperaturen irreversibel an einigen Kristallen auf, große Trägheit, zurückzuführen auf Bildung der Störstellen *E*.)

3. Den negativen Photoeffekt [*2*], [*3*].

(Negativ, träge, teilweise reversibel, tritt auf bei Zimmertemperatur, zurückzuführen auf Verarmung des Kristalls an Ag^{+}_{O} durch Belichtung.)

4. Den sekundären Photoeffekt (II), [*1*].

(Positiv, reversibel, zeitlich träge, tritt auf bei Zimmertemperatur, erforderlich sind größere Lichtmengen als für 3., zurückzuführen auf Photoelektronen und Defektelektronen in Verbindung mit „Haftstellen“.

5. Den sekundären Photoeffekt (III), [*1*].

(Positiv, reversibel, geringere Trägheit als 4., negativer Temperaturkoeffizient. Tritt auf bei tiefen Temperaturen in halogenierten Kristallen [Defektelektronenleitung].)

6. Den sekundären Photoeffekt IV.

(Positiv, irreversibel, träge, tritt auf bei Zimmertemperatur an stark Ag_2S-haltigen Kristallen, zurückzuführen auf Zunahme der $Ag^-_\square$-Konzentration bei sehr kleinen $Ag^+_\bigcirc$-Konzentrationen.)

Diese sechs Effekte sollen nun der Reihe nach behandelt werden. Der sekundäre Photoeffekt (II) wurde bisher als identisch mit dem sekundären Photoeffekt (III) angesehen [*1*]. Wie jedoch weiter unten ausgeführt ist, sind diese beiden Effekte auf verschiedene Ursachen zurückzuführen und müssen deshalb auch als verschiedene Effekte angesprochen werden. Die Nomenklatur der Photoeffekte wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen hier neu eingeführt.

Die Zahl der an den Halogensilberkristallen beobachtbaren Photoleitfähigkeitseffekte scheint jedoch mit diesen sechs Effekten noch nicht erschöpft zu sein.

1. Primärer Photoeffekt

a) Reine Kristalle. Der primäre, positive Photoeffekt tritt nur bei tiefen Temperaturen an reinen Kristallen in Erscheinung. Bei höherer Temperatur oder auch an Kristallen, die in bestimmter Weise verändert wurden, wird er durch andere Photoeffekte überdeckt. Er setzt praktisch trägheitslos ein und aus (vgl. aber [*4*]) und ist vollkommen reversibel (s. Fig. 12). Er ist auf bewegliche Elektronen *und* bewegliche Defektelektronen zurückzuführen (s. weiter unten), die bei der Belichtung im Kristall entstehen, im elektrischen Feld wandern, dem Einfang in Fallen oder der Rekombination entgehen und die an die Elektroden gelangen.

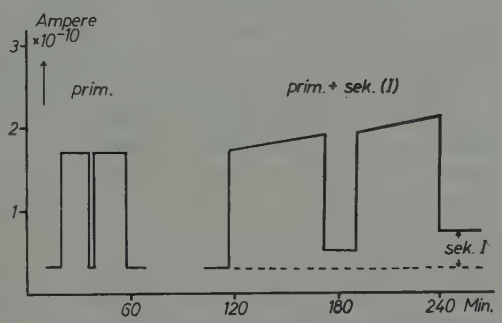


Fig. 12. Primärer Photoeffekt und sekundärer Photoeffekt (I) an AgBr bei −183° C

Daß in reinsten Halogensilberkristallen der primäre Photoeffekt auf eine gleichberechtigte Wanderung von Elektronen *und* von Defektelektronen zurückzuführen ist, ergaben im Rahmen der vorliegenden Arbeiten neu durchgeführte Messungen mit einer Lichtsonde nach der Methode von Hecht [*8*]: In reinsten AgBr-Kristallen war der primäre

Photoeffekt bei Bestrahlung mit einer Lichtsonde unabhängig von deren Abstand von der Anode. Wenn von HECHT [*8*] durch dessen Lichtsondenversuche im Gegensatz zu den hier beschriebenen Versuchen auch an reinen AgBr-Kristallen ein bevorzugtes Einfangen der Photoelektronen nachgewiesen wurde, indem der primäre Photoeffekt bei Belichtung des Halogensilberkristalls in Anodennähe größer war als bei Belichtung in Kathodennähe, so liegt das daran, daß HECHT seine Lichtsondenversuche mit viel kleineren Lichtintensitäten durchführte und daß er dadurch bereits eine kleinere Elektronenfallenkonzentration erfaßte, als dies bei den hier beschriebenen Versuchen möglich war. Selbstverständlich kann man durch Lichtsondenversuche nur dann Fallen für die elektronischen Ladungsträger nachweisen, wenn die Lichtintensität entsprechend der Fallenkonzentration günstig gewählt wird (siehe auch den folgenden Abschnitt).

Der primäre Photoeffekt wächst mit zunehmender Lichtintensität zunächst linear, bei höheren Lichtintensitäten infolge zunehmender Rekombination weniger als linear an. Entsprechend verlaufen auch die Stromspannungskurven: Bei kleinen Lichtintensitäten ist der Zahlenwert der Sättigungsspannung kleiner als bei größeren. Fallen wirken in ähnlicher Richtung: Mit zunehmender Fallenkonzentration steigt die Sättigungsspannung an, d.h. es werden größere Sättigungsspannungen erforderlich, um alle im Kristall beim Belichten gebildeten Ladungsträger zu den Elektroden zu ziehe (s. auch LEHFELD [*1*], Silberkolloide — nach den Vorstellungen der orliegenden Arbeit in der Form von ($Ag_n Ag_m^{+m}$)-Aggregaten — als Elektronenfallen!).

b) Ag_2S-haltige Kristalle. An Ag_2S- und auch an Ag_2Se-haltigen Halogensilberkristallen (0,1 bis 0,01% Ag_2S) zeigte der primäre Photoeffekt bei —183° C beim Belichten mit 10^{13} bis 10^{15} Quanten · cm^{-2} · sec^{-1} (Feldstärke: 4 Volt · cm^{-1}) einen zeitlichen Verlauf, wie er in Fig. 13 wiedergegeben ist. Der Primäreffekt erreicht in diesen Kristallen am Anfang der Belichtung fast den an reinen Kristallen gemessenen Wert, um dann während der Weiterbelichtung bis auf einen Grenzwert abzufallen. Wird die Tieftemperaturbelichtung abgebrochen, bevor dieser Grenzwert erreicht ist, der Kristall dann einige Stunden im Dunkeln bei —183° C gelagert und dann bei —183° C weiterbelichtet, so setzt

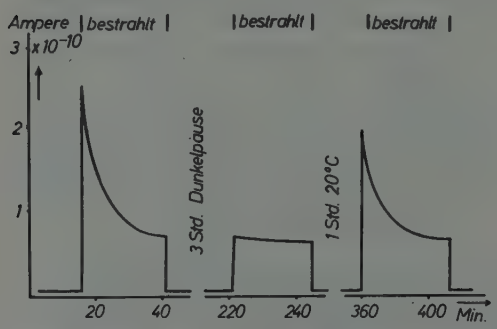


Fig. 13. Primärer Photoeffekt an AgBr mit 0,01% Ag_2S-Zusatz bei —183° C

sich der bei der ersten Belichtung gemessene Verlauf des primären Photoeffekts genau fort.

Wenn man dagegen den Kristall nach einer Tieftemperaturbelichtung auf $+20°$ C erwärmt, oder auch bei $-183°$ C rot bestrahlt, so erreicht der Kristall wieder seinen Ausgangszustand: Bei einer darauffolgenden Tieftemperaturbelichtung ist der primäre Photoeffekt zunächst wieder groß und nimmt mit zunehmender Belichtungsdauer wie bei der ersten Belichtung ab.

Bei kleineren Lichtintensitäten ($<10^{12}$ Quanten $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ sec^{-1}) war in diesen Kristallen ein zeitlich träges Ansteigen des Primäreffekts festzustellen, wie von Jung beschrieben wurde [*4*]; es ergab sich dann ein Maximum des Primäreffekts, welches mit abnehmender Lichtintensität nach größeren Belichtungszeiten hin verschoben war. Nach dem Durchlaufen des Maximums nahm auch bei kleinen Lichtintensitäten der Primäreffekt in der gleichen Weise ab, wie Fig. 13 für größere Lichtintensitäten zeigt. Die hier genannten Meßergebnisse wurden besonders sorgfältig mit der Wechselspannungs-Meßschaltung (s. Fig. 3b) überprüft.

Für den hier gefundenen zeitlichen Verlauf des primären Photoeffekts wird folgende Erklärung gegeben:

In reinen Halogensilberkristallen können die Photoelektronen und die Defektelektronen, welche durch die Belichtung bei tiefer Temperatur gebildet werden und welche der Rekombination entgehen, im elektrischen Feld entgegengesetzt wandern, ohne daß diese Wanderung durch eine Raumladung gehemmt wird.

In Ag_2S-haltigen Kristallen dagegen liefern die S_G^--Ionen Defektelektronenfallen, die Halogenionenlücken ($X_{\square}^+$) und Aggregate der Art $[(Ag_2S)_n Ag_m^{+m}]$ Elektronenfallen. Durch eigene Versuche mit einer Lichtsonde nach Hecht [*18*] wurde einwandfrei festgestellt, daß in den Ag_2S-haltigen Halogensilberkristallen die Elektronen vor den Defektelektronen bevorzugt eingefangen werden. Mit zunehmender Belichtungsdauer bildet sich daher im Kristall eine negative Raumladung aus, welche dann auf die Defektelektronen als Bremse wirkt, wenn die an die Elektroden angelegte elektrische Feldstärke nicht zu groß ist ($\leqq 4$ Volt $\cdot$ cm^{-1}). Die Rekombination wird durch diese Raumladung begünstigt und der primäre Photoeffekt wird mit zunehmender Belichtungsdauer bis auf einen Grenzwert kleiner und kleiner. Beim Erwärmen auf $+20°$ C oder durch Rotbelichtung bei $-183°$ C wird die Raumladung durch Ausheizen (Ausleuchten) der Fallen oder durch die ionischen Ladungsträger abgebaut.

Diese Vorstellung wird durch die Tatsache gestützt, daß der in Fig. 13 gezeigte Kurvenverlauf nur bei kleinen Feldstärken zu messen war (~ 4 V $\cdot$ cm^{-1}). Bei größeren Feldstärken (~ 100 V $\cdot$ cm^{-1}) ergab

sich auch an Ag_2S-haltigen Halogensilberkristallen keine Abnahme des primären Photoeffekts im Laufe der Belichtung (vgl. Fig. 13); die Leitfähigkeit stieg vielmehr (je nach Lichtintensität) trägheitslos oder mit geringer Trägheit bis auf einen Konstanzwert an. Bei höheren Feldstärken fällt offenbar die bremsende Wirkung der obengenannten Raumladung nicht ins Gewicht. Unter der Voraussetzung, daß diese Deutung für den Verlauf des primären Photoeffekts in Ag_2S-haltigen Kristallen zutrifft, kann man auch aus diesem Versuch schließen, daß demgegenüber in reinen Halogensilberkristallen, wo dieser Verlauf des primären Photoeffekts nicht gefunden wurde, keine Ladungsträgersorte vor der anderen bevorzugt eingefangen wird, daß also der primäre Photoeffekt in *reinen* Kristallen auch bei —183° C auf eine Wanderung von Elektronen *und* Defektelektronen im elektrischen Feld zurückzuführen ist (beachte auch die im vorigen Abschnitt erwähnten eigenen, an reinen Kristallen durchgeführten Lichtsondenversuche).

2. Sekundärer Photoeffekt (I)

Bei langandauernder Belichtung von Halogensilberkristallen ohne Zusatz mit größeren Lichtmengen bei tiefen Temperaturen stieg die Dunkelleitfähigkeit von einigen dieser Kristalle während der Belichtung an, und zwar nur dann, wenn sich durch die Belichtung Störstellen E irreversibel im Kristall bildeten (s. Fig. 12). Diese Änderung der Leitfähigkeit soll hier als Sekundäreffekt (I) bezeichnet werden.

Dieser sekundäre Photoeffekt (I) ist also, wie auch aus Teil I, Abschnitt 3a, hervorgeht, auf eine Konzentrationserhöhung der Störstellen E bei der Tieftemperaturbelichtung zurückzuführen. Wird der Kristall nach der Bestrahlung auf Temperaturen über —100° C erwärmt, so tritt vermutlich in zunehmendem Maße Rückreaktion des während der Tieftemperaturbelichtung im Kristall verbliebenen Halogens mit den Störstellen E ein, die Dunkelleitfähigkeit erreicht dann nach erneutem Abkühlen auf —183° C fast wieder den niedrigen, vor dem Belichten gemessenen Anfangswert.

3. Negativer Photoeffekt (Leitfähigkeitserniedrigung) bei Zimmertemperatur

Nur dann, wenn Spuren von Silber, Gold oder Ag_2S anwesend sind, (s. auch [*2*]) tritt beim Belichten der Halogensilberkristalle bei Zimmertemperatur neben dem positiven Sekundäreffekt (II) (Abschnitt II/4) auch ein negativer Photoeffekt auf, und zwar bereits beim Belichten mit so kleinen Lichtintensitäten, daß der positive sekundäre Photoeffekt (II) (s. Abschnitt D/4) daneben gar nicht störend bemerkt wird. Der negative Photoeffekt ist folgendermaßen charakterisiert: Beim Belichten

sinkt die Leitfähigkeit bis auf einen Grenzwert beträchtlich ab. Wird die Belichtung abgeschaltet, bevor dieser Grenzwert erreicht ist, so steigt die Leitfähigkeit wieder an, ohne indessen den Anfangswert wieder zu erreichen. Der reversible Anteil des negativen Photoeffekts nimmt mit zunehmender Belichtungsdauer ab, schließlich wird der Hellwert der Leitfähigkeit mit dem Dunkelwert (nach Belichtung) fast identisch. Belichtung mit größerer Lichtintensität bringt dann lediglich den positiven Sekundäreffekt (II) zum Vorschein (s. Abschnitt II/4).

Aus den Ergebnissen des Teils I, Abschnitt 3a, geht bereits hervor, daß dieser negative Photoeffekt auf eine Abnahme der Konzentration der Zwischengittersilberionen beim Belichten von Ag-, Au- oder Ag_2S-spurenhaltigen Halogensilberkristallen zurückzuführen ist. Wird doch die auf die $Ag^+_{\bigcirc}$-Wanderung zurückzuführende Störleitungs-Teilkurve C der Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit durch Belichten solcher Kristalle bei Zimmertemperatur erniedrigt. In Fig. 14 ist der an AgBr-Kristallen bei Belichtung mit verschiedener Lichtintensität bei 20° C gemessene negative Photoeffekt eingetragen. Man kann der Fig. 14 entnehmen: Mit zunehmender Belichtungsdauer strebt die Leitfähigkeit einem Grenzwert zu, der kleiner als der Anfangswert der Leitfähigkeit ist und der mit zunehmender Lichtintensität schneller und schneller erreicht wird. Daß die $Ag^+_{\bigcirc}$-Konzentration in reinen Halogensilberkristallen, d. h. in Kristallen ohne Halogenakzeptoren, nicht unter einen Grenzwert absinkt, läßt sich folgendermaßen erklären: Während der Belichtung entsteht im reinen Halogensilberkristall in zunehmendem Maße Halogen. Dieses reagiert bei Abwesenheit von Halogenakzeptoren mit dem gebildeten Silber unter Bildung von Silberionen zurück:

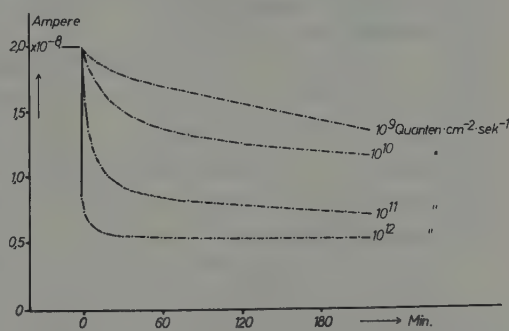


Fig. 14. Negativer Photoeffekt an AgBr bei Belichtung mit verschiedener Lichtintensität

$$Ag + Br \rightarrow Ag^+_{\bigcirc} + Br^-$$

(s. auch Teil D, Abschnitt 4 und 6).

An AgCl-Kristallen konnte der negative Photoeffekt bei Zimmertemperatur nur dann gemessen werden, wenn der Schmelze absichtlich bestimmte kleine Mengen Ag_2S zugesetzt wurden. Die Gleichgewichtskonzentration an Frenkel-Defekten ist in AgCl-Kristallen bei Zimmertemperatur wegen deren größerer Bildungsenergie W_F kleiner als in

AgBr-Kristallen, so daß weniger Zwischengittersilberionen nach dem Adsorptionsgleichgewicht (C) an die „Keimbildungszentren" adsorbiert sind; vermutlich wird deswegen eine Verkleinerung der Konzentration der Zwischengittersilberionen durch die Belichtung nur bei Anwesenheit von einer größeren Zahl von „Keimbildungszentren" meßbar (vgl. jedoch Teil D, Abschnitt 6).

Als nächstes wurde die Reversibilität des negativen Photoeffekts eingehender untersucht. In Fig. 15 ist der an einem AgBr-Kristall gemessene negative Photoeffekt eingetragen (Kurve *1*). Schaltet man zu einem beliebigen Zeitpunkt die Belichtung ab, so steigt die Leitfähigkeit innerhalb weniger Minuten zeitlich exponentiell, also nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, auf den zugehörigen Punkt der Kurve *2* an. Die Differenz zwischen den Ordinaten der Kurve *2* und Kurve *1* (gesondert als Kurve *3* aufgetragen, $\Delta\varkappa/\varkappa_0$) gibt den reversiblen Anteil des negativen Photoeffekts wieder.

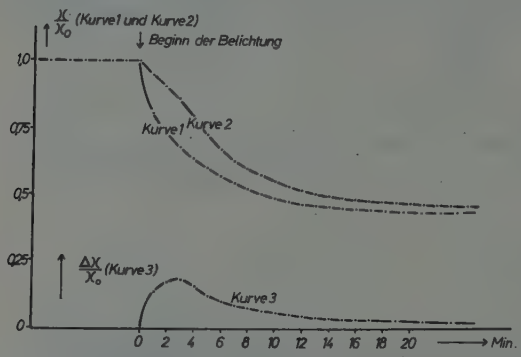


Fig. 15. Reversibler und irreversibler Anteil des negativen Photoeffekts an AgBr. Kurve *1*: Negativer Photoeffekt während der Belichtung. Kurve *2*: Dunkelwerte, auf die die Leitfähigkeit nach Abschaltung einer der Abszisse entsprechenden Belichtung ansteigt. Kurve *3*: Reversibler Anteil des negativen Photoeffekts. (Differenz zwischen den Kurven *2* und *1*)

Der reversible Anteil des negativen Photoeffekts entspricht einer zeitlich trägen Neueinstellung des Frenkel-Störstellengleichgewichtes: Während der Belichtung werden Silberionen, die an den Ag-, Au- oder Ag_2S-Keimbildungszentren (K) adsorbiert sind, durch die Photoelektronen zu Silber reduziert:

$$(Ag_m K)^{+m} + \Theta \rightarrow (Ag_m K)^{+m-1}.$$

Dadurch wird das Adsorptionsgleichgewicht (C) gestört, neue Zwischengittersilberionen werden an die Keimbildungszentren adsorbiert:

$$(Ag_m K^{+m-1} + Ag_{\bigcirc}^{+} \rightarrow (Ag_{m+1} K)^{+m}$$

und die Konzentration der Zwischengittersilberionen vermindert. Auf diese Weise wird das Frenkel-Gleichgewicht im Kristall gestört; nach der Belichtung ist die zeitlich träge Neubildung von Frenkel-Defekten an dem Wiederansteigen der Leitfähigkeit zu erkennen:

$$Ag_G \rightarrow Ag_{\bigcirc}^{+} + Ag_{\square}^{-}. \qquad \text{(A)}$$

Es ergibt sich dann aber im Frenkel-Gleichgewicht eine größere Silberionenlücken- und eine kleinere Zwischengittersilberionenkonzentration als vor der Belichtung (s. auch Teil I, Abschnitt 3a). Bei fortgesetzter Belichtung wird schließlich die Konzentration der Silberionenlücken und die des Halogens im Kristall so groß, daß eine Nachlieferung der Zwischengittersilberionen durch Neubildung von Frenkel-Defekten nachläßt, der reversible Anteil des negativen Photoeffekts demnach immer kleiner und kleiner wird.

Bei Temperaturen, die unterhalb des Schnittpunktes der Eigenleitung *A* und der Störleitungs-Teilkurve *B* liegen (siehe z.B. Fig. 4) etwa −10° C bei AgBr und +80° C bei AgCl) verschwindet allmählich der reversible Anteil des negativen Photoeffekts, d.h. die oben beschriebene Neueinstellung des Frenkel-Gleichgewichts unterbleibt die Neubildung von Frenkel-Defekten wird „eingefroren".

Bei Temperaturen unterhalb des Schnittpunktes der Störleitungs-Teilkurven *C* und *D* (etwa bei −80° C bei AgCl und bei −120° C bei AgBr), d.h. bei Temperaturen, bei denen die Wanderung der Zwischengittersilberionen „eingefroren" wird, ist überhaupt kein negativer Photoeffekt mehr festzustellen (vgl. aber Teil C, Abschnitt 3a).

An Halogensilberkristallen, bei denen durch Zusatz von genügend Cadmiumhalogenid die Konzentration an Zwischengittersilberionen herabgesetzt ist (s. auch Fig. 5a und 5b) wird ebenfalls kein negativer Photoeffekt bemerkt, wie auch schon durch Leitfähigkeitsmessungen an Cd^{+2}-haltigen photographischen Emulsionen von West [*3*] gefunden worden ist (s. auch Teil C, Abschnitt 3c).

4. Sekundärer Photoeffekt (II)

Wenn man silberspurenhaltige Halogensilberkristalle, bei denen durch genügend lange Belichtung der negative Photoeffekt (Effekt 3, s. Abschnitt D/3) bereits vollkommen und irreversibel abgelaufen ist, bei Zimmertemperatur mit der gleichen niedrigen Lichtintensität bestrahlt, welche unter den oben beschriebenen Verhältnissen den negativen Photoeffekt hervorrufen, so zeigen sich keine nennenswerten Leitfähigkeitsänderungen. Auch an *reinsten* Kristallen kann man durch solche kleine Lichtintensitäten keinerlei Leitfähigkeitsänderung bei Zimmertemperatur hervorrufen. Erst wenn man die Lichtintensität auf mindestens das Zehnfache steigert, wird bei beiden Kristallsorten eine reversible Leitfähigkeitszunahme sichtbar, welche durch einen zeitlich trägen Anstieg und Abfall beim Ein- und Ausschalten der Belichtung gekennzeichnet ist. Diese Leitfähigkeitszunahme soll hier als sekundärer Photoeffekt (II) bezeichnet werden (s. Fig. 16a und 16b).

Für den Mechanismus dieses sekundären Photoeffekts (II) wird folgende Erklärung gegeben:

Bei der Belichtung entstehen im Halogensilberkristall Photoelektronen und Defektelektronen. Die mittlere Lebensdauer dieser Ladungsträger zwischen ihrer Bildung und ihrer Rekombination beträgt $t_r = 10^{-5}$ sec (s. [26]).

Im Kristall rekombinieren jedoch nicht alle Photoelektronen in der Zeit t_r: Ein Teil der Photoelektronen gelangt kurzzeitig in „seichte Haftstellen". Aus diesen Haftstellen können diese Elektronen bei genügend hoher Temperatur wieder entweichen, sie gelangen dann ins Leitfähigkeitsband zurück, bis sie schließlich einmal doch rekombinieren (vgl. [27]). Auf diese Weise nimmt bei Zimmertemperatur (im Gegensatz zu $-183°$ C) die Leitfähigkeitserhöhung durch die Photoelektronen beim An- und Abschalten der Belichtung mit wesentlich größerer zeitlicher Trägheit zu und ab, als sich nach $t_r = 10^{-5}$ sec erwarten läßt: Photoelektronen sind nach dem Abschalten der Belichtung auch noch nach der Zeit

$$t_{\text{eff}} = t_r + \frac{n_{\text{H}}}{n} \cdot t_r$$

in den „Haftstellen" verfügbar und bewirken eine größere Dunkelleitfähigkeit, als dem Dunkel - Gleichgewichtswert entspricht. (n_{H} = Haftstellenkonzentration, n = Konzentration der beweglichen Photoelektronen im Leitfähigkeitsband.)

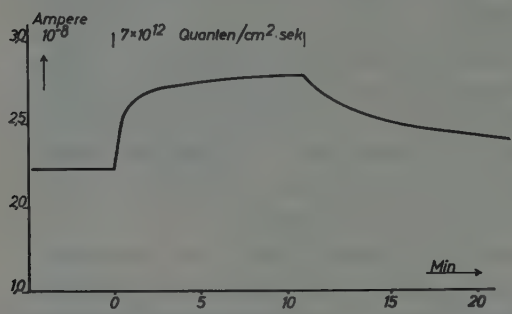


Fig. 16a. Sekundärer Photoeffekt (II) an chloriertem AgCl bei $+20°$ C

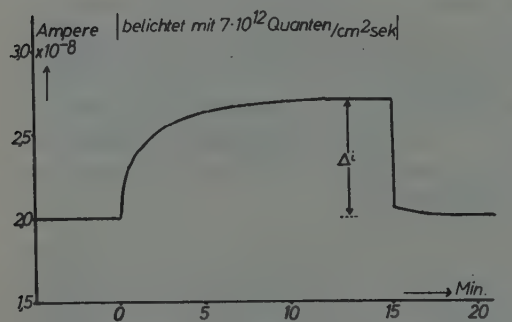


Fig. 16b. Sekundärer Photoeffekt (II) an bromiertem AgBr bei $+20°$ C

Je nach der Größe des Verhältnisses n_H/n ist im allgemeinen die effektive mittlere Lebensdauer t_{eff} der Photoelektronen wesentlich größer als deren Rekombinationszeit t_r, infolgedessen ist auch der Absolutwert dieser hier beschriebenen Leitfähigkeitserhöhung [sek. Photoeffekt (II) bei $+20°$ C] größer als der primäre Photoeffekt bei $-183°$ C, wenn der Kristall beide Male mit gleicher Quantenzahl $\times$ $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ belichtet wird.

Bemerkenswert ist, daß der sekundäre Photoeffekt (II) an Cd^{+2}-haltigen Kristallen kleiner war als an Kristallen ohne Zusatz.

Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den oben genannten „Haftstellen", welche die Photoelektronen vorübergehend kurzzeitig einfangen, um Zwischengittersilberionen ($Ag^{+}_{\bigcirc}$) handelt.

Fig. 17 gibt den sekundären Photoeffekt (II) (Δi) als Funktion der Lichtintensität wieder, Fig. 18 zeigt für zwei verschieden große Lichtintensitäten Stromspannungskurven des sekundären Photoeffekts (II).

5. *Sekundärer Photoeffekt (III)*

Bereits W. LEHFELD hat gefunden [*1*], daß an AgCl-Kristallen, welche bei $+20°$ C mit hoher Quantenzahl vorbelichtet worden waren, bei tiefen Temperaturen außerdem sekundären Photoeffekt (I) noch ein weiterer, positiver, sekundärer Photoeffekt auftritt, der hier als sekundärer Photoeffekt (III) bezeichnet werden soll. Dieser sekundäre Photoeffekt (III) wurde bisher als identisch mit dem sekundären Photoeffekt (II) angesehen [*1*].

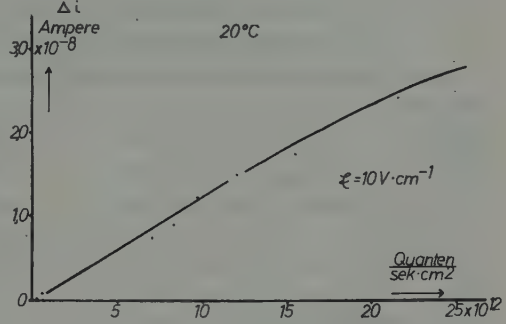


Fig. 17. Sekundärer Photoeffekt (II) an bromiertem AgBr bei $+20°$ C als Funktion der Lichtintensität

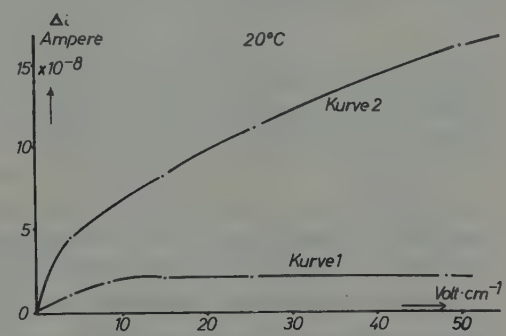


Fig. 18. Stromspannungskurven des sekundären Photoeffekts (II) an bromiertem AgBr. Kurve *1*: $1{,}7 \cdot 10^{13}$ Quanten $\cdot$ sec$^{-1} \cdot$ cm^{-2}. Kurve *2*: $2 \cdot 10^{14}$ Quanten $\cdot$ sec$^{-1} \cdot$ cm^{-2}

Der sekundäre Photoeffekt (III) ist dadurch ausgezeichnet, daß er um Zehnerpotenzen größer ist als der Primäreffekt, daß er eine zeitliche An- und Abklingträgheit, welche allerdings geringer als die des Sekundäreffekts (II) ist und im Gegensatz zum sekundären Photoeffekt (II) einen negativen Temperaturkoeffizient besitzt (s. auch [*1*]). Es wurde nun festgestellt, daß dieser sekundäre Photoeffekt (III) nicht nur an vorbelichteten, sondern auch an halogenierten Kristallen auftritt (s. Fig. 10a und 10b und Teil I, Abschnitt 3a, β). An sulfidhaltigen Kristallen war dieser sekundäre Photoeffekt (III) weder nach einer Vorbelichtung noch nach einer Halogenierung festzustellen.

Das Auftreten des sekundären Photoeffekts (III) bei Anwesenheit von Halogen, welches entweder direkt dem Kristall zugeführt wurde oder aber durch Photolyse im Kristall entstanden ist, deutet darauf hin, daß ein enger Zusammenhang zwischen sekundärem Photoeffekt (III) und der Defektelektronenleitung besteht, zumal auch der sekundäre

Photoeffekt (III) an sulfidhaltigen Kristallen, wo die Defektelektronen weggefangen werden können, nach Vorbelichtung mit hoher Quantenzahl nicht festzustellen war. Der negative Temperaturkoeffizient des sekundären Photoeffekts (III) ist wahrscheinlich auf eine Abnahme der Defektelektronenbeweglichkeit im Kristall mit zunehmender Temperatur zurückzuführen.

6. Sekundärer Photoeffekt (IV) an Halogensilberkristallen mit größeren Ag_2S-Zusätzen (0,01 bis 0,1 %)

In Halogensilberkristallen, welche größere Mengen von stark $Ag^+_{\bigcirc}$-adsorbierenden Ag-, Au- oder auch besonders inhomogen eingebaute Ag_2S - Keimbildungszentren enthielten, war die $Ag^+_{\bigcirc}$-Konzentration von vornherein verschwindend klein und demgemäß nach Gl. (1 a) die $Ag^-_{\square}$-Konzentration besonders groß. Bei einer weiteren Verkleinerung der sehr kleinen $Ag^+_{\bigcirc}$ - Konzentration durch Belichten überwog wegen der Konstanz des Produkts $(n_{Ag^+_{\bigcirc}} \cdot n_{Ag^-_{\square}})$ die Leitfähigkeitszunahme durch die weniger beweglichen $Ag^-_{\square}$, die Leitfähigkeit stieg irreversibel an (siehe Fig. 19). Ein negativer Photoeffekt konnte an solchen Kristallen nicht beobachtet werden. Der hier erwähnte irreversible Effekt darf nicht mit dem reversiblen sekundären Photoeffekt (II) verwechselt werden.

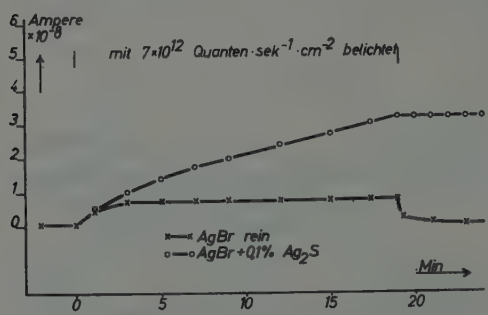


Fig. 19. Sekundärer Photoeffekt (II) an reinem unbelichteten AgBr und sekundärer Photoeffekt (IV) an AgBr mit 0,1% Sulfidzusatz bei +20° C. Der sekundäre Photoeffekt (IV) ist irreversibel, im übrigen aber leicht mit dem sekundären Photoeffekt (II) zu verwechseln

E. Zusammenfassung aller Schlußfolgerungen

Die bisher hier aufgeführten experimentellen Ergebnisse führen zu einigen Schlußfolgerungen, welche neue Gesichtspunkte über Fehlordnungserscheinungen bringen und die vor allem auch für unsere Vorstellungen über die Bildung des latenten photographischen Bildes von größter Bedeutung sind (s. auch [*20*]). Alle diese Schlußfolgerungen sollen hier übersichtlich zusammengefaßt werden.

a) Es treten im Gebiet der elektrischen Störleitung für die Wanderung der Zwischengittersilberionen und für die Wanderung der Silberionenlücken in der Temperaturfunktion der elektrischen Leitfähigkeit je eine besondere Störleitungs-Teilkurve auf. Dies bestätigt die Theorie von TELTOW [*7*], nach der die Wanderung der Silberionenlücken und die

Wanderung der Zwischengittersilberionen im Halogensilberkristall unabhängig voneinander und nach verschiedenen Mechanismen erfolgen.

b) Die Leitfähigkeitskurven von abgeschreckten und von getemperten Halogensilberkristallen lassen sich deuten unter der heute allgemein anerkannten Annahme von Frenkelscher Fehlordnung bei Zimmertemperatur und gemischter Fehlordnung (Frenkel- und Schottky-Fehlordnung) bei Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes. Das Frenkel-Gleichgewicht stellt sich in AgBr-Kristallen bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Minuten ein, überschüssige Schottky-Defekte verschwinden in AgBr-Kristallen bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Tage.

In AgCl-Kristallen dauert die Einstellung der Fehlordnungsgleichgewichte dagegen bei Zimmertemperatur wesentlich länger.

c) Keime aus Silber, Gold oder Silbersulfid an Halogensilberkristallen halten Silberionen adsorbiert. Es besteht ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen den adsorbierten Silberionen am Keim (K) und den freibeweglichen Silberionen des umgebenden Systems (z.B. gelöste Silberionen von umgebender Lösung bzw. Zwischengittersilberionen im Kristall):

$$m\,\mathrm{Ag}^{+} + K \rightleftharpoons (\mathrm{Ag}_m K)^{+m}. \qquad \text{(C)}$$

Nur solche, durch Silberionenadsorption positiv geladene Keime können bei der Bildung des latenten Bildes oder bei der Photolyse Photoelektronen einfangen, einzelne Silberionen am oder auch im Kristall wirken dagegen nicht oder höchstens nur sehr schlecht als Elektronenfallen (s. auch [*19*]).

Nach Gurney-Mott verläuft die Bildung des latenten Bildes in zwei Stufen:

1. Einfangen des Elektrons in einer Elektronenfalle.

2. Wanderung eines Silberions zu der dann negativ geladenen Falle.

Nach den hier erhaltenen Ergebnissen ist dieser Vorgang noch genauer zu präzisieren:

1. *Von vornherein* werden Silberionen an Ag-, Au- oder Ag_2S-Keimbildungszentren (K), welche bei der chemischen Sensibililierung entstanden sind, adsorbiert.

2. *Darauf* werden die beim Belichten gebildeten Elektronen von diesen positiv geladenen Zentren eingefangen:

$$(\mathrm{Ag}_m K)^{+m} + \Theta \rightarrow (\mathrm{Ag}_m K)^{+m-1}.$$

Nach Ablauf dieses zweiten Elementarschrittes stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht (C) erneut ein, dabei erhält die nun um ein Silberatom

vergrößerte Elektronenfalle wieder ihren ursprünglichen Ladungszustand zurück. Natürlich kann sich beim Elektroneneinfang und bei der Silberionenadsorption die Ladung der Elektronenfalle gegebenenfalls auch um mehrere Einheiten ändern.

Durch die Adsorption von Silberionen an das „Keimbildungszentrum" nach dem Elektroneneinfang kann dieses erneut Elektronen einfangen, und außerdem ist die Gefahr einer Rekombination mit den Defektelektronen wegen der positiven Aufladung des Zentrums im statischen zeitlichen Mittel durch diese Adsorption von Silberionen herabgesetzt.

Das oben formulierte Adsorptionsgleichgewicht (*C*), die große Beweglichkeit der Ag_O^+-Ionen sowie die Instabilität kleiner Keime (z.B. $[Ag_n Ag_m^{+m}]$; *n* und *m* seien kleine Zahlen)] gegenüber größeren ist die Ursache für das Fehlen von stabilen F-Zentren in Silberhalogeniden bei Zimmertemperatur. Beim Belichten der Silberhalogenide bilden sich im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden sogleich Silberkolloide.

d) Die an reinsten Halogensilberkristallen beobachtete photochemische Unempfindlichkeit ist vermutlich *nur zum Teil auf ein Fehlen von Halogenakzeptoren* zurückzuführen. Daneben scheint dort für diese Unempfindlichkeit ein Fehlen der als Elektronenfallen wirkenden „Keimbildungszentren" (nämlich $[Ag_n Ag_m^{+m}]$, $[(Ag_2S)_n Ag_m^{+m}]$, $[Au_n Ag_m^{+m}]$ und auch gemischte Zentren) verantwortlich zu sein.

e) Der vor allem von LEHFELD [*1*] beschriebene sekundäre Photoeffekt (III) bei tiefer Temperatur steht mit der Defektelektronenleitung in engem Zusammenhang.

f) Bei —183° C wandern im elektrischen Feld in den reinen Halogensilberkristallen beim Belichten Photoelektronen *und* Defektelektronen (primärer Photoeffekt), wogegen in Ag_2S-haltigen Halogensilberkristallen bei —183° C die Photoelektronen vor den Defektelektronen bevorzugt eingefangen werden (vermutlich durch $[(Ag_2S)_n Ag_m^{+m}]$-Keimbildungszentren als Elektronenfallen).

Schlußbemerkungen. In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem die Veränderung der Zwischengittersilberionen- und der Silberionenlückenkonzentrationen in Halogensilberkristallen durch verschiedene Behandlung der Kristalle, durch Fremdstoffzusätze und durch photochemische Reaktionen sowie die Einstellung der Fehlordnungsgleichgewichte experimentell untersucht. Versuche, die zu einer Zuordnung von weiteren Störstellenteilkurven zu bestimmten Störstellen führen sollen, sind noch im Gange.

Herrn Professor Dr. H. FRIESER, Herrn Dr. J. EGGERS und Herrn Dr. E. KLEIN möchte ich an dieser Stelle für viele fördernde Diskussionen herzlich danken.

Literatur

[*1*] LEHFELD, W.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. **1933**, 263; **1935**, 171. — Z. Physik **85**, 717 (1933). — [*2*] YAMADA, K., u. S. OKA: Naturwiss. **55**, 175 (1956). — [*3*] WEST, W.: Photogr. Sensitivity, S. 99. London: Butterworth 1956. — [*4*] JUNG, L.: Naturwiss. **54**, 122 (1955). — Z. Physik **146**, 457, 479 (1956). — [*5*] JOFFE, A.: Z. Physik **62**, 730 (1930). — SMEKAL, A.: Z. techn. Phys. **8**, 561 (1927). — [*6*] SEITH, W.: Z. Elektrochem. **42**, 635 (1936). — [*7*] TELTOW, J., I. EBERT, u. J. TELTOW: Ann. Physik **6**, 5, 63 (1950); **16**, 268 (1955). — [*8*] KURNICK, S.W.: J. Chem. Phys. **20**/2, 218 (1952). — [*9*] WAGNER, C.: Z. phys. Chem., Abt. B **11**, 139 (1931); **21**, 469 (1933). — WAGNER, C., u. J. BEYER: Z. phys. Chem., Abt. B **32**, 113 (1936). — [*10*] ZIETEN, W.: Z. Physik **145**, 125 (1956); **146**, 451 (1956). — [*11*] GURNEY, R.W., and N.F. MOTT: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **164**, 151 (1938). — MITCHEL, J.W.: Z. Physik **138**, 381 (1954). — [*12*] KYROPOULOS, S.: Z. anorg. Chem. **154**, 308 (1926). — [*13*] SEEGER, A.: In Handbuch der Physik (FLÜGGE), Bd. VII/1, S. 394. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955. — [*14*] STASIW, O.: Z. Physik **127**, 522 (1950). — [*15*] VENET, A.M., et I. POURADIER: J. Chim. phys. **52**/11, 779 (1955). — [*16*] SUZUKI, S.: Photogr. Konferenz Hakone. Japan, Sept. 1953. — [*17*] TAMURA, M., M. KAGA and N. TATSUUMA: Photogr. Konferenz Hakone. Japan, Sept. 1953. — [*18*] HECHT, K.: Z. Physik **16**, 235 (1932). — [*19*] SIMPSON, J.H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **197**, 269 (1949). — [*20*] MATEJEC, R.: Naturwiss. **55**, 533 (1956). — [*21*] JOST, W.: J. Chem. Phys. **1**, 466 (1933). — [*22*] KOCH, E., u. C. WAGNER: Z. phys. Chem. **38**, 295 (1937). — SCHOTTKY, W., H. ULICH u. C. WAGNER: Thermodynamik, S. 380. Berlin 1929. — GUDDEN, B.: Ergebn. exakt. Naturw. **13**, 223 (1934). — [*23*] BERAN, O., u. F. QUITTNER: Z. Physik **64**, 760 (1930). — WENDEROWITSCH, A., u. R. DRISINA: Z. Physik **98**, 108 (1936). — [*24*] VOGT, W.: Ann. Physik **7**, 192 (1930). — BÖER, K.W.: Z. Naturforsch. **10**a, 898 (1955). — [*25*] KANZAKI, H.: Phot.-Konf. Hakone/Japan (1953). — [*26*] WEBB, J.H., J. appl. Phys. **26**, 1309 (1955) u. Phot.-Konf. Köln (1956). — [*27*] HAYNES, J.R., u. J.A. HORNBECK: Phys. Rev. **90**, 152 (1953).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 496—503 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg

Untersuchungen zur Richtungsverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung*

Von

HORST DOFFIN und H. KULENKAMPFF

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 21. März 1957)

Im Anschluß an Messungen von KERSCHER und KULENKAMPFF wurde die Richtungsverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung einer dünnen Al-Antikathode für niedrige Frequenzen im Spektrum untersucht. Da das früher benutzte Proportionalzählrohr wegen zu kleiner Impulse hierbei nicht mehr anwendbar war, wurde ein besonderes Filterdifferenzverfahren für Zählrohre entwickelt und angewandt, welches eine Verbesserung des früher von Ross angegebenen Filterdifferenzverfahrens darstellt. Es ermöglicht die Aussonderung eines engen Wellenlängenbereiches bei etwa 1,38 Å. Messungen wurden ausgeführt bei den 3 Röhrenspannungen 27, 34 und 40 kV, d.h. für Frequenzen $\nu = 0{,}33\,\nu_0$, $\nu = 0{,}26\,\nu_0$ und $\nu = 0{,}22\,\nu_0$. Bei 27 kV zeigt sich in der Richtung 0° noch ein schwaches Minimum und ein Intensitätsmaximum bei etwa 20°. Bei 34 bzw. 40 kV ist das Minimum bereits vollständig aufgefüllt und das Maximum in die Richtung 0° verschoben. Ein Vergleich der Messungen mit der Theorie der Bremsstrahlung von SOMMERFELD ergibt eine befriedigende Übereinstimmung.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit[1] wurde über Untersuchungen der Energieverteilung im Spektrum der Röntgen-Bremsstrahlung einer dünnen Al-Antikathode unter verschiedenen Emissionswinkeln berichtet, die bei einer Spannung von 34 kV mittels eines Proportionalzählrohrs ausgeführt wurden. Aus den dabei erhaltenen Spektren konnte die Richtungsverteilung der Strahlung für verschiedene Frequenzen von der Grenzfrequenz ν_0 bis herunter zu $\nu = 0{,}4\,\nu_0$ abgeleitet werden. In diesem Frequenzbereich ergab sich mit abnehmender Frequenz eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zu kleineren Emissionswinkeln und eine zunehmende Auffüllung der Minima in den Richtungen 0° und 180°. Für Frequenzen $\nu < 0{,}4\,\nu_0$ konnten mit dem Proportionalzählrohr keine zuverlässigen Ergebnisse mehr erzielt werden, weil die Impulshöhen zu klein waren.

Wir hatten uns deshalb die Aufgabe gestellt, eine andere Meßmethode zu entwickeln und damit die Richtungsverteilung der Röntgen-

---

* Gekürzte Würzburger Dissertation (H. DOFFIN 1955); vorgetragen auf der Tagung der Bayerischen Physikalischen Gesellschaft in Würzburg am 12. 6. 1955.

[1] KERSCHER, R., u. H. KULENKAMPFF: Z. Physik **140**, 632 (1955).

Bremsstrahlung auch für niedrigere Frequenzen zu untersuchen, um insbesondere das von der Theorie vorausgesagte Vorrücken des Intensitätsmaximums bis in die Richtung 0° verfolgen zu können.

Meßmethode

Die Grundlage der jetzt angewandten Meßmethode bildet das von Ross[2] angegebene Filterdifferenzverfahren. Dieses besteht bekanntlich darin, daß in den Strahlengang abwechselnd Filter eingeschaltet werden, deren K-Absorptionskanten nahe benachbart sind und den interessierenden Frequenzbereich einschließen; in unserem Falle waren dies Zn und Ni. Die beiden Filter werden so abgeglichen (praktisch durch Schrägstellen des einen Filters), daß sie außerhalb des zwischen den K-Kanten gelegenen Gebietes möglichst gut gleichstarke Absorption ergeben; die Differenz aus 2 Einzelmessungen mit dem Zn- bzw. Ni-Filter ist dann ein Maß für die Strahlungsintensität, die im Bereich zwischen den beiden Absorptionskanten liegt. In dieser ursprünglichen Form hat das Verfahren allerdings den Nachteil, daß man den eigentlichen Meßwert nur als kleine Differenz zweier großer Zahlen erhält, so daß die Fehlergrenzen verhältnismäßig hoch werden können.

Das Verfahren läßt sich nun verbessern, wenn zur Intensitätsmessung Zählrohre mit dünnen Fenstern aus selektiv absorbierendem Material verwendet werden. Während im allgemeinen die Ausbeute an Photoelektronen aus der Wandung bzw. einem besonderen Fenster eines Zählrohres mit abnehmender Frequenz zunimmt, ergibt sich beim Überschreiten einer K-Absorptionskante des Wand- bzw. Fenstermaterials eine Unstetigkeit, die im wesentlichen durch die Auger-Elektronen verursacht wird. Dieser Sprung in der Ausbeute an Photoelektronen und damit auch in der Impulsausbeute ist sowohl in seiner Größe wie auch in seinem Vorzeichen von der Wandstärke abhängig. Eine genauere Rechnung zeigt, daß die günstigsten Verhältnisse dann vorliegen, wenn die Dicke der Wandschicht von derselben Größenordnung ist wie die Reichweite der Auger-Elektronen, die bei der K-Absorption ausgelöst werden.

Unser verbessertes Verfahren besteht also darin, daß bei der Messung mit Ni-Filter ein Zählrohr mit dünnen Zn-Fenstern auf der Eintritts- und Austrittsseite der Strahlung verwendet wird, bei der Messung mit Zn-Filter ein Zählrohr mit Ni-Fenstern. Um etwaige Unterschiede in der Ansprechwahrscheinlichkeit verschiedener Zählrohre zu vermeiden, wurde nur ein Zählrohr verwendet, welches auf der Eintritts- und Austrittsseite der Strahlung je 2 Fenster hat, die mit dünnen

[2] Ross, P. A.: Phys. Rev. **28**, 425 (1926). — J. Opt. Soc. Amer. **16**, 433 (1928). — Vgl. auch P. Kirkpatrick: Rev. Sci. Instrum. **10**, 186 (1939); **15**, 223 (1944).

Schichten von Ni bzw. Zn verschlossen sind (Fig. 1). Für die Zn-Fenster wurde eine Stärke von etwa 0,8 μ für die Ni-Fenster von etwa 0,6 μ gewählt. Da freitragende Schichten dieser Dicke nicht verwendbar sind, wurden Glimmerfolien von etwa 10 μ Dicke als Fenster verwendet, die auf der Innenseite mit dem betreffenden Material bedampft waren.

Vor den Zählrohrfenstern waren verschiebbar die vorher möglichst genau abgeglichenen Ross-Filter angebracht; für diese ergab die Rechnung als günstigste Stärke einen Wert von etwa 11 μ. Die ganze Anordnung ist so getroffen, daß die Röntgenstrahlung bei der einen Messung zunächst das Ni-Filter und dann die Zn-Fenster durchsetzt (Weg 1 in Fig. 1), bei der anderen Messung dagegen zuerst das Zn-Filter und dann die Ni-Fenster (Weg 2); der andere Weg ist jeweils durch 2 mm Messing abgedeckt.

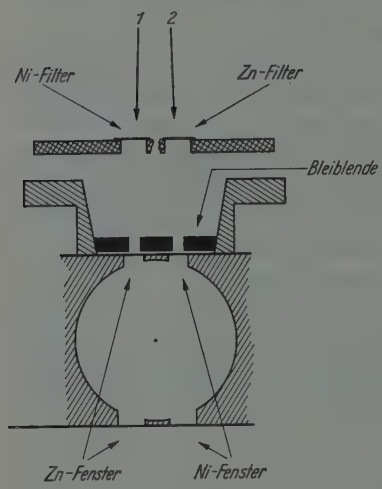


Fig. 1. Schnitt durch das Fenster-Zählrohr und Anordnung der Filter (schematisch)

Mit der beschriebenen Anordnung erreicht man, daß die zu bildende Differenz im Verhältnis zu den beiden Einzelmeßwerten wesentlich größer ist als bei dem ursprünglichen Rossschen Verfahren. Sie betrug bei den hier durchgeführten Untersuchungen etwa 30 bis 40% der mittleren Einzelwerte[3].

Der Abgleich der beiden Filter-Fenster-Kombinationen wurde mittels eines Kristall-Spektrometers an einer normalen Röntgenröhre vorgenommen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse über die Impulsausbeuten sind in Fig. 2 dargestellt.

Man erkennt hier, daß der Abgleich der Impulszahlen im Gebiet kleiner und großer Frequenzen nicht ganz exakt gelingt. Es entstehen dort zusätzliche Differenzflächen, die sich nicht vollständig kompensieren. Die Meßergebnisse bei der Differenzbildung werden also etwas verfälscht, und zwar um einen Betrag, der sich mit der Form des gemessenen Spektrums ändert, also auch für verschiedene Emissionsrichtungen der Strahlung der dünnen Antikathode verschieden ist. Da jedoch die spektrale Verteilung unter den einzelnen Emissionswinkeln

[3] Eine andersartige Verbesserung des Verfahrens von Ross (Verwendung eines Proportionalzählrohrs mit Diskriminator) ist kürzlich von I. A. Souler, W. L. Gordon u. C. H. Shaw: Rev. Sci. Instrum. **27**, 12 (1956) angegeben worden.

nach den Messungen von KERSCHER und KULENKAMPFF bekannt ist und auch nach kleineren Frequenzen hin hinreichend genau extrapoliert werden kann, konnte die an den Meßwerten anzubringende Korrektur rechnerisch ermittelt werden; sie betrug maximal bis etwa 6%.

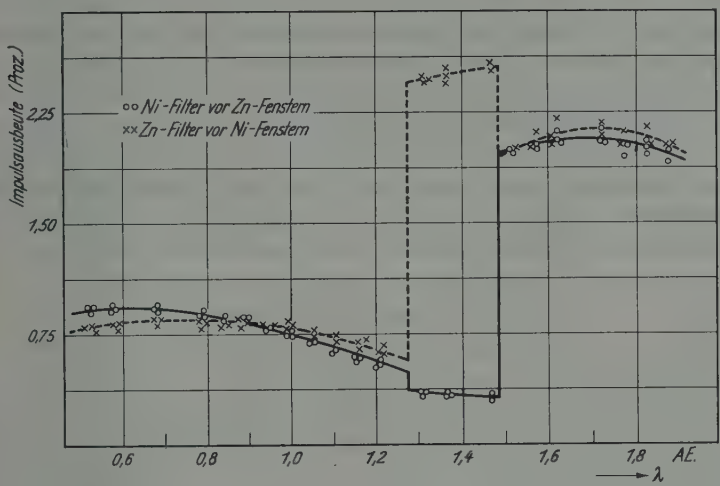


Fig. 2. Impulsausbeute des Fenster-Zählrohres mit Filtern in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Versuchsanordnung

Zur Ausführung der Untersuchungen wurde die gleiche Röntgenröhre benutzt, die KERSCHER und KULENKAMPFF verwendet und näher beschrieben haben. Dabei wird der Elektronenstrahl durch ein homogenes Magnetfeld auf einer Kreisbahn geführt, damit Messungen auch unter den Emissionswinkeln 0° und 180° möglich sind; aus den früher erläuterten Gründen (Störstrahlung von der Wandung) fällt nur der Winkelbereich zwischen 130° und 170° auch hier für die Messung aus. Um die Absorption im langwelligen Teil des Spektrums möglichst gering zu halten, wurden als Strahlaustrittsfenster Styroflex-Folien von 40 μ Dicke verwendet, wobei der früher von 0° bis 180° durchgehende Schlitz in der Röhrenwand durch einzelne Fenster von 5 mm Höhe und 3 mm Breite in Abständen von je 15° ersetzt wurde.

Als dünne Antikathode diente auch hier eine Al-Schicht von etwa 150 bis 200 AE Dicke, die auf eine Trägerfolie von etwa 1000 AE Formvar aufgedampft war. Diese Trägerfolie wird durch den Elektronenbeschuß im Brennfleck verkohlt, wodurch sich ihre Masse und mittlere Ordnungszahl etwas reduziert. Ihr Beitrag zur entstehenden Röntgenstrahlung ist aber gering und bedeutet für die hier beschriebenen Messungen keine merkliche Fehlerquelle.

Das Zählrohr war an der Röntgenröhre auf einem um die Folienmitte als Achse drehbaren Schlitten angebracht, so daß es in jeder Winkelstellung einen genau gleichen Abstand (29 cm) vom Brennfleck hatte.

Als einzige Begrenzung der Röntgenstrahlung auf ihrem Wege von der Antikathode in das Zählrohr waren unmittelbar vor den Eintrittsfenstern die in Fig. 1 eingezeichneten Bleiblenden angebracht; beide mußten natürlich Öffnungen von genau gleicher Größe haben, weil der Meßwert als Differenz zwischen den auf Weg 1 und Weg 2 erhaltenen Impulszahlen gebildet wird. Außerdem war zu beachten, daß durch die Blenden der etwa 1,2 mm breite und 2 mm hohe Brennfleck bei jeder Winkelstellung vollständig im Zählrohr abgebildet wurde, ohne daß Strahlung auf die Messingwandung des Zählrohrs auftreffen konnte.

Durchführung der Messungen

Durch die beschriebene Filterdifferenzmethode wird der Wellenlängenbereich zwischen den K-Absorptionskanten von Zn (1,28 Å) und Ni (1,46 Å) ausgesondert. Die mittlere Wellenlänge dieses Bereiches beträgt also 1,38 Å, die entsprechende Quantenenergie 8,95 kV. Für eine Röhrenspannung von 34 kV ist also das Frequenzverhältnis $\nu/\nu_0 = 0{,}26$.

Da mit den vorgegebenen Filtern die Wellenlänge bzw. Frequenz nicht verändert werden kann, wurden zwei weitere Meßreihen bei anderen Röhrenspannungen durchgeführt. Hierfür wurden die Spannungen 27 bzw. 40 kV gewählt; die entsprechenden Frequenzverhältnisse hierfür sind $\nu/\nu_0 = 0{,}33$ bzw. 0,22.

Die angegebenen Werte der mittleren Wellenlänge und der Frequenzverhältnisse stellen allerdings nur arithmetische Mittelwerte für den ausgesonderten Bereich dar. Eigentlich müßte ein „Schwerpunkt" des Bereiches angegeben werden, dessen Lage sich jedoch mit der Form des zu messenden Spektrums ändert und deshalb für verschiedene Emissionsrichtungen etwas anders ist. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß diese Verschiebung der Schwerpunktlage nur so unbedeutend ist, daß die Meßergebnisse dadurch nicht beeinflußt werden, daß man also mit den angegebenen einfachen Mittelwerten rechnen kann.

Die Messungen erfolgten bei willkürlicher Reihenfolge der Winkelstellungen im Bereich zwischen 0° und 90° in Abständen von je 15°, außerdem unter den Winkeln 120° und 180°. Bei einer durchschnittlichen Impulszahl von etwa 10^4/min wurden innerhalb einer Meßreihe für jede Winkelstellung und Filterkombination mindestens $5 \cdot 10^4$ Impulse gezählt, die Meßreihen selbst mehrmals wiederholt. Zur Zählung wurde

das zweifach dekadisch untersetzte Zählgerät FH 44 der Firma Frieseke und Hoepfner, Erlangen, benutzt und die erhaltenen Impulszahlen in bezug auf das begrenzte Auflösungsvermögen nach experimentell ermittelten Werten korrigiert. Weiterhin wurde an den Meßergebnissen die oben besprochene Korrektur für den nicht ganz exakt möglichen Abgleich der Filterkombinationen angebracht. Etwaige Störstrahlung von massiven Teilen der Röhrenwand wurde gesondert untersucht; es ergab sich dabei nur für die Messung unter 180° ein kleiner Beitrag von etwa 3%, für den eine Korrektur eingesetzt wurde. Um etwaige systematische Fehler erkennen zu können, wurden alle Meßreihen mit zwei verschiedenen Zählrohren durchgeführt, und außerdem bei einem Teil der Messungen die Qualität der Strahlung dadurch verändert, daß sie mit 60 μ Al vorgefiltert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten in allen Fällen innerhalb der errechneten mittleren Fehlergrenze von ±6% miteinander überein.

Ergebnisse

Als Beispiel für die Meßergebnisse ist in Fig. 3 die bei einer Röhrenspannung von 34 kV gemessene Verteilungskurve dargestellt; die dort eingetragenen theoretisch berechneten Kurven werden weiter unten besprochen. Wie die Figur zeigt, ist in diesem Falle das Intensitätsmaximum schon bis in die Richtung 0° gerückt.

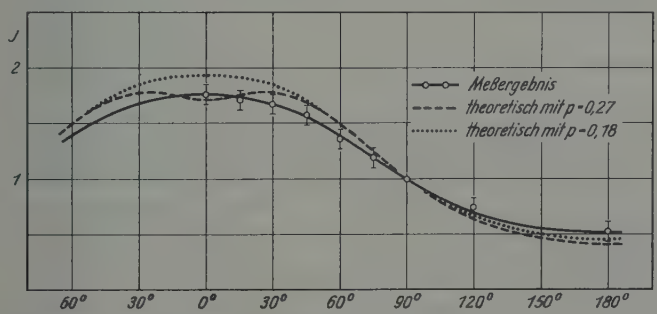


Fig. 3. Richtungsverteilung der Bremsstrahlung für $\nu = 0{,}26\,\nu_0$, (dünne Antikathode: Al, $U = 34$ kV)

Zum Vergleich mit den früheren Ergebnissen von Kerscher und Kulenkampff sind in Fig. 4 die Richtungsverteilungen, wiederum für 34 kV, für die Frequenzen $\nu = \nu_0$, $\nu = 0{,}7\,\nu_0$, $\nu = 0{,}4\,\nu_0$ und $\nu = 0{,}26\,\nu_0$ zusammengestellt, und zwar wegen des besseren räumlichen Eindrucks in Polarkoordinaten. Die Werte für die einzelnen Frequenzen sind dabei so normiert, daß die relativen Intensitäten unter 90° mit der von Amrehn[4] gemessenen spektralen Verteilung übereinstimmen. Man sieht

[4] Amrehn, H.: Z. Physik **144**, 529 (1956).

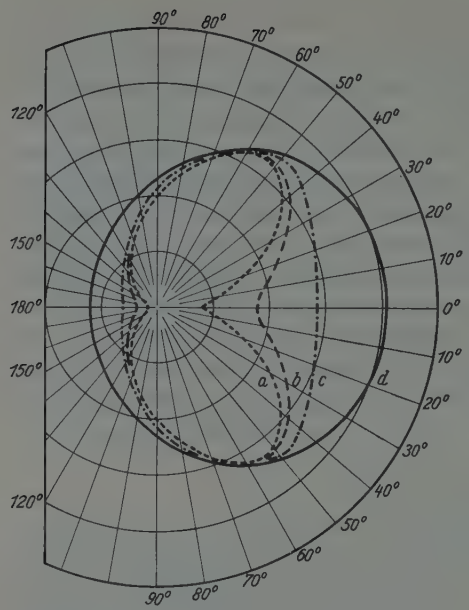


Fig. 4. Richtungsverteilung für verschiedene Frequenzen ν im Spektrum (Al-Antikathode, 34 kV). Kure a: $\nu = \nu_0$, Kurve b: $\nu = 0{,}7\ \nu_0$, Kurve c: $\nu = 0{,}4\ \nu_0$, Kurve d: $\nu = 0{,}26\ \nu_0$

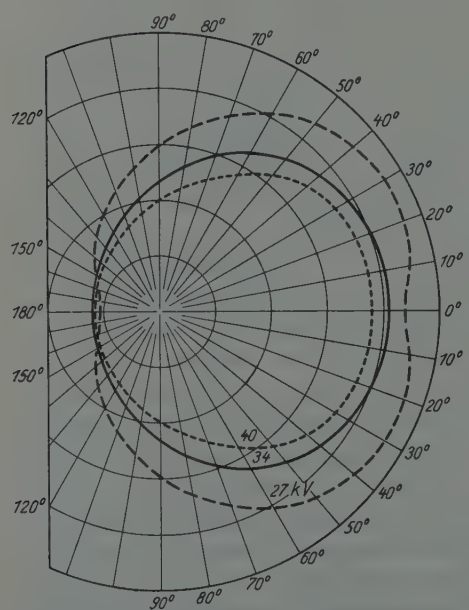


Fig. 5. Richtungsverteilung für $\lambda = 1{,}38$ Å für verschiedene Spannungen; 27 kV: $\nu = 0{,}33\,\nu_0$, 34 kV: $\nu = 0{,}26\,\nu_0$, 40 kV: $\nu = 0{,}22\ \nu_0$

hier deutlich, wie beim Übergang von der Grenzfrequenz zu kleineren Frequenzen des Spektrums die Minima, insbesondere das Minimum unter 0°, aufgefüllt werden, unter gleichzeitiger Verlagerung der Maxima, bis diese schließlich zu einem Maximum unter 0° zusammenrücken.

Die Messungen bei festgehaltener Wellenlänge und Veränderung der Spannung (Isochromaten) sind in Fig. 5 zusammengestellt, wiederum in Polarkoordinaten und unter Auslassung der Meßpunkte, deren geringfügige Streuung etwa die gleiche ist wie oben in Fig. 3. Es zeigt sich hier, daß bei der niedrigsten Spannung von 27 kV ($\nu/\nu_0 = 0{,}33$) noch ein schwach ausgeprägtes Minimum in der Richtung 0° vorhanden ist, mit einem Maximum bei etwa 20°. Bei den beiden höheren Spannungen bzw. kleineren relativen Frequenzen ist jedoch jeweils das Maximum in die Richtung 0° gerückt. Weiter erkennt man, daß das Verhältnis der Intensität unter 0° zur Intensität unter 90° mit zunehmender Spannung vom Wert 1,49 über 1,76 bis 1,91 anwächst.

Ein Vergleich mit der Theorie von SOMMERFELD läßt sich am einfachsten durchführen, wenn man nach einem Vorschlag von SCHEER

und ZEITLER[5] als Variable statt der Frequenz den Polarisationsgrad p der Strahlung einführt. Werte für p wurden dabei den Rechnungen von KIRKPATRIK und WIEDMAN[6] entnommen; für die Spannung $U = 34$ kV ergeben diese Rechnungen $p = 0{,}27$. Die damit berechnete Kurve ist oben in Fig. 3 eingetragen und zeigt im Gegensatz zum Ergebnis unserer Messung noch ein schwaches Minimum in der Richtung 0°. Dieser Unterschied läßt vermuten, daß ein kleinerer Wert für den Polarisationsgrad einzusetzen ist. Es wurde deshalb eine weitere Kurve mit $p = 0{,}18$ berechnet, die ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet ist. Auch hiermit läßt sich jedoch keine vollständige Übereinstimmung mit dem gemessenen Kurvenverlauf erzielen. Zu beachten ist dabei, daß einerseits die benutzte theoretische Formel nur eine Näherung darstellt, andererseits vielleicht auch die Messungen durch den nicht ganz vollständigen Abgleich der Filter noch etwas verfälscht sind.

In der vorangegangenen Arbeit von KERSCHER und KULENKAMPFF wurde eine Verfälschung der Verteilungskurven in der Nähe der Grenzfrequenz durch eine Verunreinigung der Antikathode mit einem schweren Element diskutiert. Eine derartige Verunreinigung ist auch hier wahrscheinlich vorhanden, sie kann aber in diesem Gebiet der niedrigen Frequenzen keine Verfälschung verursachen. Den Rechnungen von KIRKPATZICK und WIEDMAN und der Darstellung bei SCHEER und ZEITLER (Fig. 2) kann man nämlich entnehmen, daß in diesem Gebiet der Polarisationsgrad nahezu unabhängig von der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

---

[5] SCHEER, M., u. E. ZEITLER: Z. Physik **140**, 642 (1955).

[6] KIRKPATRICK, P., u. L. WIEDMAN: Phys. Rev. **67**, 321 (1945).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 504—507 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Zur Einführung der Wechselwirkungsglieder bei polaren und nichtpolaren Festkörpern

Von

ALBERT HAUG

(Eingegangen am 11. April 1957)

Die in einer früheren Arbeit gegebene Ableitung der Elektronen-Gitter-Wechselwirkungsglieder aus den bei der adiabatischen Näherung vernachlässigten Termen wird für nichtpolare Festkörper verbessert und auf polare Festkörper erweitert.

Die Aufspaltung von Festkörperproblemen in Elektronenbewegung und Gitterschwingungen läßt sich bekanntlich aus der adiabatischen Näherung rechtfertigen. Dagegen wurden für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kristallgitter bisher stets zusätzliche Glieder, ohne Zusammenhang mit einer allgemeinen Ausgangsgleichung des Gesamtproblems, eingeführt. Demgegenüber konnte in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] gezeigt werden, daß sich die bei der adiabatischen Näherung vernachlässigten Terme als Wechselwirkungsglieder interpretieren und unter gewissen Vereinfachungen — im wesentlichen mit Hilfe der Condon-Näherung — auf ein Störungsglied der Form

$$S = \sum_{\mu=1}^{N} \mathfrak{U}_\mu (\mathrm{grad}_\mu V_E)_{\mathfrak{U}_\mu = 0} \tag{1}$$

zurückführen lassen. Dabei bedeuten: N die Anzahl der Gitterbausteine; $\mathfrak{U}_\mu = \mathfrak{R}_\mu - \mathfrak{A}_\mu$ ihre Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen $\mathfrak{A}_\mu$; $\mathfrak{R}_\mu$ ihre Ortsvektoren; grad_μ die Gradientenbildung bezüglich $\mathfrak{U}_\mu$ bzw. $\mathfrak{R}_\mu$. Die potentielle Energie V_E schließt die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter wie auch der Elektronen untereinander ein. Bei der üblichen Einelektronennäherung, die im folgenden auch hier benützt werden soll, wird der zweite Anteil nicht explizit, sondern nur durch eine Modifizierung der Potentiale der Gitterbausteine berücksichtigt. Aus (1) ließen sich in A die bei nichtpolaren Festkörpern gebräuchlichen Formen der Wechselwirkungsglieder (BLOCH, NORDHEIM)[2] ableiten. Diese Ableitung soll nunmehr auf polare Festkörper erweitert werden. Zuvor soll jedoch nochmals die Blochsche, besonders für Metalle günstige Form untersucht und etwas exakter als in A begründet werden. Zusammen mit A erhält man damit auf der Grundlage

[1] HAUG, A.: Z. Physik **146**, 75 (1956); im folgenden mit A zitiert.

[2] Vgl. PFIRSCH, D.: Halbleiterprobleme I, herausgeg. von W. SCHOTTKY, S. 49. Braunschweig 1954. — SEITZ, F.: The Modern Theory of Solids. New York 1940.

der adiabatischen Näherung eine geschlossene Ableitung der wesentlichen Elemente der modernen Festkörpertheorien (Elektronenbewegung, Gitterschwingungen, Wechselwirkungsglied) für alle wichtigen Kristalltypen.

Blochsches Wechselwirkungsglied für Metalle

Zur Ableitung der Blochschen Form des Wechselwirkungsgliedes denken wir uns die potentialle Energie $V_E(\mathfrak{r}, \mathfrak{R})$, die die Koordinaten des herausgegriffenen Elektrons $\mathfrak{r}$ und die aller Gitterbausteine* als Variable enthält, vorübergehend durch eine Summe von „Atompotentialen"

$$V_E(\mathfrak{r}, \mathfrak{R}) = \sum_{\mu=1}^{N} v_\mu(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mu) \tag{2}$$

dargestellt, wobei jedes v_μ nur von der jeweiligen Koordinatendifferenz $\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_\mu$ abhängen soll. Dagegen kann die Gestalt der v_μ zunächst beliebig und untereinander verschieden sein, so daß (2) wohl eine hinreichend allgemeine Darstellung der tatsächlichen Potentiale V_E vermittelt. Setzt man (2) in (1) ein, so folgt wie beim Nordheimschen Störungsgliede in A

$$S = -\sum_{\mu=1}^{N} \mathfrak{U}_\mu \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}} v_\mu(\mathfrak{r} - \mathfrak{A}_\mu), \tag{3}$$

wobei der Gradient nunmehr bezüglich der Elektronenkoordinaten zu bilden ist. Wenn man nun mit Bloch[2] die Gitterbausteine bei ihren Schwingungen als „deformierbar" betrachtet und deswegen statt der einzelnen Auslenkungen $\mathfrak{U}_\mu = \mathfrak{U}(\mathfrak{A}_\mu)$** die zwischen diesen interpolierte Verschiebung der Volumenelemente des Festkörpers $\mathfrak{U}(\mathfrak{r})$ einführt, so läßt sich das Summenzeichen in (3) hinter den Gradienten schieben:

$$S = -\mathfrak{U}(\mathfrak{r}) \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}} \sum_{\mu=1}^{N} v_\mu(\mathfrak{r} - \mathfrak{A}_\mu). \tag{4}$$

Nach (2) ist aber

$$\sum_{\mu=1}^{N} v_\mu(\mathfrak{r} - \mathfrak{A}_\mu) = (V_E)_{\mathfrak{R}_\mu = \mathfrak{A}_\mu} = V_O(\mathfrak{r}) \tag{5}$$

nichts anderes als die potentielle Energie des Gitters in der Ruhelage, bei der die $\mathfrak{A}_\mu$ als fest und die Elektronenkoordinaten $\mathfrak{r}$ als einzige Variable zu betrachten sind. (4) und (5) ergibt genau die Blochsche Form des Wechselwirkungsgliedes[2]:

$$S_B = -\mathfrak{U}(\mathfrak{r}) \operatorname{grad}_{\mathfrak{r}} V_O(\mathfrak{r}). \tag{6}$$

* $\mathfrak{R}$ (ohne Index) steht für die Gesamtheit der $\mathfrak{R}_\mu$.

** Bekanntlich läßt sich $\mathfrak{U}_\mu$ in Normalkoordinaten durch eine Reihe ebener Wellen als Funktion von $\mathfrak{A}_\mu$ darstellen[2].

Wechselwirkungsglied für polare Festkörper

Auch bei polaren Festkörpern soll die potentielle Energie in der Gestalt (2) bzw. das Störungsglied in der Form (3) zugrunde gelegt werden. Da hier alle Gitterbausteine positive oder negative Ionen sind, denen man effektive Punktladungen e_μ zuschreiben kann, sind die Atompotentiale einfach Coulomb-Potentiale:

$$v_\mu(\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\mu)=\frac{e\,e_\mu}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\mu|}\qquad (e=\text{Ladung des Elektrons}). \tag{7}$$

Wenn man außerdem die Glieder, die zu benachbarten, entgegengesetzt geladenen Ionen gehören, jeweils zusammenfaßt und den Betrag der effektiven Ionenladung mit e^* bezeichnet, so folgt aus (3) und (7):

$$S_P=e\,e^*\sum_\lambda\left(\mathfrak{U}_\lambda^{(+)}\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}|^3}-\mathfrak{U}_\lambda^{(-)}\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(-)}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(-)}|^3}\right). \tag{8}$$

Dabei läuft λ nur mehr über alle Ionenpaare, also $N/2$ Glieder; die oberen Indices entsprechen dem Vorzeichen der Ladung des zugehörigen Ions. Mit (8) ist bereits das Wechselwirkungsglied für polare Festkörper abgeleitet; es ergibt sich aus der adiabatischen Näherung unmittelbar in einer Gestalt, die die diskontinuierliche Struktur des Kristallgitters berücksichtigt

In Wirklichkeit wird gerade bei polaren Festkörpern vielfach ein Kontinuumsmodell für den Kristall benützt[3]. Um (8) in eine derartige Form zu bringen, schreiben wir es folgendermaßen um:

$$S_p=e\,e^*\sum_\lambda\left[(\mathfrak{U}_\lambda^{(+)}-\mathfrak{U}_\lambda^{(-)})\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}|^3}+\mathfrak{U}_\lambda^{(-)}\left(\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}|^3}-\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(-)}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{A}_\lambda^{(-)}|^3}\right)\right]. \tag{9}$$

Da im Kontinuumsmodell die Ionenpaare als Dipole betrachtet werden, soll zunächst $\mathfrak{A}_\lambda^{(-)}$ gegen $\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}$ gehen. Dann fällt in (9) das zweite Glied weg, während im ersten Glied $\mathfrak{U}_\lambda^{(+)}-\mathfrak{U}_\lambda^{(-)}=\mathfrak{S}_\lambda$ der momentane Abstand der Dipolladungen wird. Beim Übergang zum Kontinuum ist nun nur noch $\mathfrak{A}_\lambda^{(+)}$ durch eine kontinuierliche Variable $\mathfrak{r}'$ und die Summe durch ein Integral zu ersetzen, wobei in letzterem durch das Volumen Ω_0 der Elementarzelle* dividiert werden muß. Die Dipolabstände $\mathfrak{S}_\lambda$, die genau wie $\mathfrak{U}_\lambda$ durch eine Reihe ebener Wellen in Abhängigkeit von $\mathfrak{A}_\lambda$ dargestellt werden können ($\mathfrak{S}_\lambda=\mathfrak{S}(\mathfrak{A}_\lambda)$!), gehen dabei in eine kontinuierliche Funktion $\mathfrak{S}(\mathfrak{r}')$ über, ähnlich wie $\mathfrak{U}_\mu$ beim Blochschen Wechselwirkungsgliede in $\mathfrak{U}(\mathfrak{r})$. Damit erhält (9) folgende kontinuierliche Gestalt

$$S_P=e\int\frac{e^*\,\mathfrak{S}(\mathfrak{r}')}{\Omega_0}\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^3}\,d\tau'=e\int\mathfrak{P}(\mathfrak{r}')\frac{\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^3}\,d\tau'; \tag{10}$$

---

* Ist bei einem kubischen Gitter der Abstand benachbarter Ionen a, so ist $\Omega_0=2a^3$ (z.B. bei NaCl).

[3] HAKEN, H.: Halbleiterprobleme II, herausgeg. von W. SCHOTTKY, S. 1. Braunschweig 1955.

denn

$$\frac{e^* \mathfrak{S}(\mathfrak{r}')}{\Omega_0} = \mathfrak{P}(\mathfrak{r}') \tag{11}$$

ist gerade die Polarisation pro Volumeneinheit. In dieser Form stimmt S_P mit dem üblichen Wechselwirkungsglied für polare Festkörper[3,4] überein.

Die erwähnte Reihendarstellung der diskontinuierlichen Funktion $\mathfrak{S}(\mathfrak{A}_\lambda)$ in Normalkoordinaten führt beim Übergang zum Kontinuum zu einer Entwicklung von $\mathfrak{S}(\mathfrak{r}')$ bzw. $\mathfrak{P}(\mathfrak{r}')$ nach ebenen Wellen. Setzt man diese in (10) ein, so läßt sich das Integral auswerten. Man erhält dann neuerdings eine Summenformel, die bei Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eine besonders praktische Form für die quantentheoretische Behandlung annimmt[4]. Betrachtet man dagegen (10) in seiner letzten Gestalt von vorneherein als klassische Wechselwirkung eines Elektrons mit einem polarisierten Medium, so vermittelt dementsprechend die Entwicklung von $\mathfrak{P}(\mathfrak{r}')$ nach ebenen Wellen seine Quantisierung[3].

Die Wechselwirkungsglieder (6) und (10) für Metalle und Ionenkristalle folgen letzten Endes beide aus der allgemeinen Form (1) des Störungspotentials. Ihr Unterschied ist in den verschiedenen Aussagen begründet, die sich jeweils über die potentielle Energie V_E machen lassen. Bei polaren Festkörpern sind die Gitterbausteine Ionen, die offensichtlich recht gut durch effektive Punktladungen („starre" Ionen) approximiert werden können[5]; dies hat die Darstellung von V_E durch Coulombsche Atompotentiale zur Folge. Bei Metallen hat man es dagegen nicht unmittelbar mit Ionen zu tun, sondern erst, wenn man sich die Leitungselektronen von den Atomrümpfen abgespalten denkt. In einer Einelektronennäherung kann dies jedoch kaum adäquat zum Ausdruck gebracht werden. Jedenfalls lassen sich diese Gebilde aus Atomrümpfen und (verschmierten) Leitungselektronen nicht durch effektive Punktladungen approximieren. Im Gegensatz zu den Ionenkristallen kann man deshalb bei Metallen keine genauere Form der potentiellen Energie V_E angeben. Hier hilft nur der allgemeine Gesichtspunkt der Deformierbarkeit dieser Gitterbausteine weiter, wie sie in einfacher Form von Bloch und verfeinert von Bardeen[6] in Rechnung gezogen wurde.

Herrn Dr. F. Engelmann danke ich für fruchtbare Diskussionen.

---

[4] Pfirsch, D.: s. Fußnote 2 auf S. 504.

[5] Eine verfeinerte Behandlung, die auch bei polaren Festkörpern die Deformierbarkeit der Ionen berücksichtigt, gibt Veelken, R.: Z. Physik **142**, 476 (1955).

[6] Bardeen, J.: Phys. Rev. **52**, 688 (1937); vgl. auch[1,2].

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 508—512 (1957)

Aus der Facultatea de Matematica şi Fizica, Timişoara, Rumänien

Über die hereditäre Elektrodynamik

Von

M. ZĂGĂNESCU

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Die Zeitabhängigkeit der elektrischen Induktion von allen vorangehenden Werten des elektrischen Feldes, die von V. VOLTERRA zwecks Erläuterung der Nachwirkungserscheinungen eingeführt wurde, wird zu einer Raum-Zeitabhängigkeit erweitert. Es werden die Gleichungen und die Wirkungsfunktion des hereditären freien Feldes abgeleitet.

§ 1

Die hereditäre Elektrodynamik unterscheidet sich von der nichthereditären, Maxwellschen Elektrodynamik, dadurch, daß die bekannten Gleichungen

$$\vec{D}(t, M) = \varepsilon \vec{E}(t, M) \tag{1}$$

$$\vec{B}(t, M) = \mu \vec{H}(t, M) \tag{2}$$

durch folgende ersetzt werden

$$\vec{D}(t, M) = \varepsilon\left(\vec{E}(t, M) - \gamma \int_{-\infty}^{t} K_1(t, \vartheta, M) \vec{E}(\vartheta, M)\, d\vartheta\right) \tag{3}$$

$$\vec{B}(t, M) = \mu\left(\vec{H}(t, M) + \gamma \int_{-\infty}^{t} K_2(t, \vartheta, M) \vec{H}(\vartheta, M)\, d\vartheta\right). \tag{4}$$

Durch diese Gleichungen die ursprünglich von V. VOLTERRA [*1*] aufgestellt wurden, wird ein Zusammenhang zwischen dem Wert der elektrischen (bzw. magnetischen) Induktion, die zum Zeitpunkt t im Punkt M herrscht, und allen Werten welche das elektrische (bzw. magnetische) Feld, im selben Punkte M, in Zeitpunkten die t vorangehen einnimmt, hergestellt. Die Konstante γ ist die hereditäre Konstante des Mediums.

Wir nehmen uns das Ausdrücken der Gln. (3), (4) in tensorieller Form vor. Wir beobachten vor allem, daß (3) eine Volterrasche Integralgleichung darstellt, mit der unbekannten Funktion $\vec{E}(t, M)$. Wenn wir mit R_1 den lösenden Kern dieser Gleichung bezeichnen, so folgt aus (3)

$$\vec{E}(t, M) = \frac{1}{\varepsilon}\left(\vec{D}(t, M) + \gamma \int_{-\infty}^{t} R_1(t, \vartheta, M)\, \vec{D}(\vartheta, M)\, d\vartheta\right). \tag{5}$$

Gleichfalls, wenn man mit R_2 den lösenden Kern der Gl. (4) bezeichnet, erhält man

$$\vec{H}(t, M) = \frac{1}{\mu}\left(\vec{B}(t, M) - \gamma \int_{-\infty}^{t} R_2(t, \vartheta, M)\, \vec{B}(\vartheta, M)\, d\vartheta\right). \tag{6}$$

Nun sollen folgende Tensoren eingeführt werden: die antisymmetrischen Feldtensoren $F_{\mu\nu}$, $G^{\mu\nu}$

$$\left.\begin{array}{l} F_{\mu\mu} = 0,\ F_{i4} = E_i, \quad F_{12} = B_3,\ F_{13} = -B_2,\ F_{23} = B_1 \\ G^{\mu\mu} = 0,\ G^{i4} = -D_i,\ G^{12} = H_3,\ G^{13} = -H_2,\ G^{23} = H_1 \\ \qquad \mu = 1, 2, 3, 4, \qquad\qquad i = 1, 2, 3 \end{array}\right\} \tag{7}$$

der Dielektrizitätsmagnetisierungstensor $s^{\mu\nu}$ der, im Ruhsystem, folgende Komponenten besitzt [2]

$$s^{11} = s^{22} = s^{33} = -1/\sqrt{\mu}, \quad s^{44} = \varepsilon\sqrt{\mu}, \quad s^{\alpha\beta} = 0 \quad \text{für} \quad \alpha \neq \beta \tag{8}$$

und schließlich ein Tensor $h^{\lambda\nu}$, den wir Hereditätstensor nennen und dem wir, im Ruhsystem, folgende Komponenten zuschreiben

$$\left.\begin{array}{c} h^{11} = h^{22} = h^{33} = -i\sqrt{R_2/\mu}, \quad h^{44} = i\,\varepsilon K_1 \sqrt{\mu/R_2}, \\ h^{\alpha\beta} = 0 \quad \text{für} \quad \alpha \neq \beta \end{array}\right\} \tag{9}$$

wo $i = \sqrt{-1}$ ist. Mit Hilfe der eingeführten Tensoren lassen sich die Gln. (3), (6) folgendermaßen schreiben.

$$G^{\lambda\nu} = s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} F_{\alpha\beta} + \gamma \int_{-\infty}^{t} h^{\lambda\alpha} h^{\nu\beta} F_{\alpha\beta}\, d\vartheta. \tag{10}$$

§ 2

Wir beobachten, daß Gl. (10), trotz ihrer tensorieller Form, nicht der Lorentzschen Gruppe gegenüber kovariant ist. Dies wird durch die Tatsache, daß das Zeitelement $d\vartheta$ nicht eine invariante Größe ist, bedingt.

Man kann aber diese Kovarianz durch das Ersetzen des Elementes $d\vartheta$ durch das Volumelement $(d\xi)$ des Minkowskyschen Raumes, das bekanntlich der Lorentzschen Gruppe gegenüber invariant ist, erreichen. Dann wird (10)

$$G^{\lambda\nu}(x) = s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} F_{\alpha\beta}(x) + \gamma \int h^{\lambda\alpha}(x, \xi)\, h^{\nu\beta}(x, \xi)\, F_{\alpha\beta}(\xi)\, (d\xi). \tag{11}$$

Das Integral erstreckt sich auf den gesamten Minkowskyschen Raum*.

Das Ersetzen der Gl. (10) durch (11) bedeutet das Erweitern der streng zeitlichen Abhängigkeit Voltrerras zu einer raumzeitlichen Abhängigkeit.

* γ ist eine dimensionslose Konstante.

Wir betrachten die Maxwellschen Gleichungen

$$G^{\lambda\nu}_{,\nu} = 0, \qquad F_{ik,l} + F_{kl,i} + F_{li,k} = 0 \tag{12}$$

die im Falle des freien elektro-magnetischen Feldes gültig sind. Wir führen den Vierervektor des Potentials A^λ, ein

$$F_{\lambda\nu} = A_{\nu,\lambda} - A_{\lambda,\nu}. \tag{13}$$

Wir nehmen uns das Ausdrücken der Gleichungen die von A_λ befriedigt werden, vor. Aus (11), (12) erhält man*

$$s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\nu} + \gamma \frac{\partial}{\partial x_\nu} \int h^{\lambda\alpha} h^{\nu\beta} F_{\alpha\beta}(d\xi) = 0. \tag{14}$$

Die Ausrechnung des ersten Summanden liefert

$$s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} \frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\nu} = - s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} \frac{\partial^2 A_\alpha}{\partial x_\nu \partial x_\beta}, \tag{15}$$

wenn man (13) in Betracht zieht und außerdem die Gültigkeit der Lorentzschen Bedingung

$$s^{\nu\beta} \frac{\partial A_\beta}{\partial x_\nu} = 0 \tag{16}$$

voraussetzt.

(14) wird nun folgendermaßen geschrieben

$$s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} \frac{\partial^2 A_\alpha}{\partial x_\nu \partial x_\beta} - \gamma \frac{\partial}{\partial x_\nu} \int h^{\lambda\alpha} h^{\nu\beta} \left(\frac{\partial A_\beta}{\partial \xi_\alpha} - \frac{\partial A_\alpha}{\partial \xi_\beta} \right) (d\xi) = 0. \tag{17}$$

Das ist ein System von Integro-Differentialgleichungen für die Komponenten A_λ.

§ 3

Gl. (14) läßt sich aus einem Variationsprinzip herleiten. Wir verlangen nämlich, daß

$$\delta W = \delta \int L_0 (dx) = 0 \tag{18}$$

wo

$$\left. \begin{aligned} L_0 = \frac{1}{16\pi} \big(& s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} F_{\alpha\beta}(x) F_{\lambda\nu}(x) + \\ & + \gamma \int H^{\lambda\alpha}(x,\xi) H^{\nu\beta}(x,\xi) F_{\alpha\beta}(x) F_{\lambda\nu}(\xi) (d\xi) \big). \end{aligned} \right\} \tag{19}$$

Tatsächlich, wenn A_λ variiert wird und (13) so wie die Antisymmetrie des Tensors $F_{\lambda\nu}$ in Betracht gezogen werden, entsteht

$$\left. \begin{aligned} \delta \int L_0 (dx) = & - \frac{1}{4\pi} \int s^{\lambda\alpha} s^{\nu\beta} F_{\alpha\beta}(x) \frac{\partial(\delta A_\lambda)}{\partial x_\nu} (dx) - \\ & - \frac{\gamma}{8\pi} \int H^{\lambda\alpha}(x,\xi) H^{\nu\beta}(x,\xi) F_{\alpha\beta}(x) \frac{\partial(\delta A_\lambda)}{\partial \xi_\nu} (d\xi)(dx) - \\ & - \frac{\gamma}{8\pi} \int H^{\alpha\lambda}(x,\xi) H^{\beta\nu}(x,\xi) F_{\alpha\beta}(\xi) \frac{\partial(\delta A_\lambda)}{\partial x_\nu} (d\xi)(dx). \end{aligned} \right\} \tag{20}$$

* $s^{\alpha\beta}$ werden als konstante Größen betrachtet.

Wir setzen die Stetigkeit der Funktionen $H^{\lambda\alpha}(x, \xi)$, $F_{\alpha\beta}(x)$ im ganzen Minkowskyschen Raume voraus. Man kann alsdann im ersten Integral aus (20) die Variabeln x, ξ untereinander vertauschen und erhält sodann

$$\left.\begin{aligned}\delta\int L_0(dx) = -\frac{1}{4\pi}\int\frac{\partial(\delta A_\lambda)}{\partial x_\nu}\times\\ \times\left[s^{\lambda\alpha}s^{\nu\beta}F_{\alpha\beta}(x) + \gamma\int h^{\lambda\alpha}(x,\xi)\,h^{\nu\beta}(x,\xi)\,F_{\alpha\beta}(\xi)\,(d\xi)\right](dx)\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

wo

$$h^{\lambda\alpha}(x,\xi)\,h^{\nu\beta}(x,\xi) = \frac{1}{2}\left(H^{\alpha\lambda}(x,\xi)\,H^{\beta\nu}(x,\xi) + H^{\lambda\alpha}(\xi,x)\,H^{\nu\beta}(\xi,x)\right). \tag{22}$$

Wir führen eine partielle Integration durch und ziehen das Verschwinden der Variationen δA_λ im Unendlichen, vor. Wir erhalten

$$\delta\int L_0(dx) = \frac{1}{4\pi}\int\delta A_\lambda\left[s^{\lambda\alpha}s^{\nu\beta}\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\nu} + \gamma\frac{\partial}{\partial x_\nu}\int h^{\lambda\alpha}h^{\nu\beta}F_{\alpha\beta}(\xi)\,(d\xi)\right](dx). \tag{23}$$

Da die Variationen δA_λ beliebig sind, kann das Variationsprinzip bloß im Falle

$$s^{\lambda\alpha}s^{\nu\beta}\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\nu} + \gamma\frac{\partial}{\partial x_\nu}\int h^{\lambda\alpha}h^{\nu\beta}F_{\alpha\beta}(\xi)\,(d\xi) = 0$$

erfüllt werden. Es wird also gerade Gl. (14) erhalten.

Aus (18), (19) geht hervor, daß die Wirkungsfunktion des hereditären freien Feldes, von der Wirkungsfunktion des nichthereditären freien Feldes, durch das Integral

$$\left.\begin{aligned}W[F_{12}, F_{13}, F_{14}, \ldots]\\ = \frac{\gamma}{16\pi}\int H^{\lambda\alpha}(x,\xi)\,H^{\nu\beta}(x,\xi)\,F_{\alpha\beta}(x)\,F_{\lambda\nu}(\xi)\,(d\xi)\,(dx)\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

abweicht. Dieses Integral ist eine Funktionelle in bezug auf die Komponenten $F_{12}, F_{13}, F_{14}, \ldots$ des Feldes. Wir erwähnen, daß in der Theorie der nicht-lokalisierten Wechselwirkung Funktionellen desselben Typs verwendet werden [*3*].

§ 4

Kehren wir zur Gl. (14) zurück. Nehmen wir die Funktionen $h^{\lambda\alpha}$ stetig im ganzen Minkowskyschen Raum, so kann man unter dem Integralzeichen ableiten. Es wird also

$$s^{\lambda\alpha}s^{\nu\beta}\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\nu} + \gamma\int k^{\lambda\alpha\beta}F_{\alpha\beta}(d\xi) = 0 \tag{25}$$

wo

$$k^{\lambda\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial x_\nu}(h^{\lambda\alpha}h^{\nu\beta}) \tag{26}$$

notiert wurde. Vergleichen wir Gl. (25) mit der Gleichung

$$s^{\lambda\alpha}s^{\nu\beta}\frac{\partial F_{\alpha\beta}}{\partial x_\nu} = \frac{4\pi}{c}j^\lambda \tag{27}$$

die in einem leitenden Medium gültig ist.

Die Größe

$$j^{\lambda} = \sigma^{\lambda\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \tag{28}$$

stellt die Dichte des Leitungsstromes im Medium dar* [2].

Nimmt man an, daß der Wert der Dichte j^{λ} in einem bestimmten Punkt, zu einem gewissen Zeitpunkt, nicht nur von den örtlichen Werten der Komponenten $F_{\alpha\beta}$, sondern von allen Werten welche diese Komponenten in den verschiedenen Punkten des Raumes zu verschiedenen Zeitpunkten annehmen, abhängt, so kann man

$$j^{\lambda} = -\frac{c\gamma}{4\pi} \int k^{\lambda\alpha\beta}(x, \xi)\, F_{\alpha\beta}(\xi)\,(d\xi) \tag{29}$$

setzen**. Dann verwandelt sich Gl. (27) in Gl. (25) also verhält sich das hereditäre Medium — obzwar es jeder eigentlichen elektrischen Leitfähigkeit entbehrt — wie ein leitendes Medium.

Diese Betrachtungen beweisen, daß in einem Medium welches hereditäre Eigenschaften besitzt, gerade wie in einem leitenden Medium, Wärme erzeugt wird.

Wir stellen uns jetzt folgende Frage: was wird aus der Gl. (14) im Falle des Vakuums?

In der Auffassung VOLTERRAs gehört die Nachwirkungseigenschaft ausschließlich der Materie und folglich, im Falle des Vakuums, also für $\varepsilon = \mu = 1$, sollte γ gleich Null sein.

Man könnte aber annehmen, daß auch in diesem Fall γ sehr klein, trotzdem von Null verschieden wäre. Wir bemerken aber, daß, im Falle des Vakuums, γ den Sinn einer mediumcharakterisierenden Größe, verliert. Sie kennzeichnet eher die Anwesenheit einer Rückwirkung des Feldes auf sich selbst, als deren Maß die Größe (24) betrachtet werden kann.

Wir erwarten, daß auch in diesem Fall die elektromagnetische Energie sich in eine andere Energieform verwandle. Die Art dieser Energieform ist eine offene Frage.

Literatur

[1] VOLTERRA, V.: Leçons sur les fonctions de lignes, S. 118. Paris: Gauthier Villars 1913. — [2] MANDELSTAMM, L., u. I. TAMM: Elektrodynamik der anisotropen Medien in der speziellen Relativitätstheorie. Math. Ann. **25**, 154 (1926). — [3] ASCOLI, R.: Interazzioni non localizzabili. Nuovo Cim. **10**, Nr. 6, 745—753 (1953).

---

* Es gilt im Ruhsystem $\sigma^{\lambda\alpha\beta} = 0$ außer $\sigma^{114} = \sigma^{224} = \sigma^{334} = \sigma$, wo σ die Leitfähigkeit des Mediums bedeutet.

** Im speziellen Falle $k^{\lambda\alpha\beta} = -\frac{4\pi}{c\gamma}\,\delta(x-\xi)\,\sigma^{\lambda\alpha\beta}(\xi)$, wo $\delta(x-\xi)$ die Diracsche δ-Funktion bedeutet, geht (29) in (28) über.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 513—526 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

Energiebandaufspaltungen und Zwischenbandterme bei Verschiebung von Gitteratomen im Festkörper

Von

ALBERT HAUG und ALFRED SCHÖNHOFER

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. April 1957)

An Hand eines eindimensionalen Modells mit δ-artigen Potentialen wird die Modifizierung des Energiespektrums eines Elektrons im Kristall infolge der Auslenkungen der Gitterbausteine aus ihren Gleichgewichtslagen untersucht, wobei eine Auslenkung wirklich durch eine *Verschiebung* des δ-Potentials dargestellt wird. Danach bewirken die von den Gitterschwingungen herrührenden, räumlich periodischen Auslenkungen sowohl eine Aufspaltung der ursprünglichen Energiebänder wie auch eine Verschiebung ihrer Grenzen, so daß unter Umständen eine Überschneidung der Bänder auftritt. Dagegen treten bei der Auslenkung eines einzelnen Gitterteilchens in jeder Energielücke zwei Zwischenbandterme zusätzlich zu den Bändern des ungestörten Problems auf.

Einleitung

Das Energiespektrum eines Elektrons im Kristallgitter wird vielfach an Hand eines eindimensionalen Modells untersucht, bei dem die Wirkung der Gitterbausteine* durch Diracsche δ-Funktionen approximiert wird. Bekanntlich erhält man daraus für den reinen, streng periodischen Kristall Energiebänder[1], zu denen bei Anwesenheit von Störstellen noch Zwischenbandterme hinzukommen[2]. Diese Untersuchungen sollen hier auf den im realen Kristall stets vorhandenen Fall ausgedehnt werden, daß die Gitterbausteine aus ihrer Ruhelage ausgelenkt sind und dadurch die Gitterperiodizität gestört ist. Solche Auslenkungen können z.B. von den thermischen Gitterschwingungen oder von Versetzungen im Kristall, also von Störstellen, herrühren. Während nun bisher derartige Auslenkungen der Gitterbausteine gewöhnlich durch Änderungen der Stärke ihrer δ-Potentiale in der *Ruhelage* angenähert wurden[3], wird hier dafür tatsächlich eine *Verschiebung* der

* Unter „Gitterbausteinen" sind im Rahmen der verwendeten Einelektronennäherung die Ionen oder Atome des Kristalls (sonst die Kerne selbst) zu verstehen.

[1] Vgl. z.B. SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Elektronentheorie der Metalle. In Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 333. — WILSON, A.H.: The Theory of Metals. Cambridge 1954. — SEITZ, F.: The Modern Theory of Solids. New York 1940.

[2] SAXON, D.S., u. R.A. HUTNER: Philips Res. Rep. **4**, 81 (1949).

[3] HAKEN, H.: Z. Physik **135**, 408 (1953).

δ-Funktionen (mit unveränderter Stärke) vorgenommen. Dies kommt in den oben besprochenen Fällen ohne Zweifel der Wirklichkeit näher, so daß man sich davon — trotz einiger, gegen die Behandlung mit δ-Potentialen geäußerter Bedenken[4] — einen repräsentativen Einblick in die Struktur des durch die Auslenkung der Gitterbausteine modifizierten Energiespektrums erwarten darf.

I. Thermische (periodische) Auslenkungen

Der Einfluß der thermischen Gitterschwingungen auf das Energiespektrum des Elektrons im Kristall wird im Rahmen der adiabatischen Näherung[5] untersucht. Danach wird die Elektronenbewegung durch die *momentanen* Lagen der Gitterbausteine bestimmt, so daß man deren Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen jeweils als fest betrachten kann. Bekanntlich stellt man die thermische Bewegung durch harmonische Schwingungen dar; dementsprechend wiederholen sich die Auslenkungen der Gitterbausteine periodisch.

1. Die Eigenwertbedingung

Die Anordnung der Gitterbausteine $P_1, P_2 \ldots$ soll die primitive Periode $L = N a$ besitzen, wenn a die Gitterkonstante (in der Ruhelage) darstellt. Neben der laufenden Koordinate ξ, die in den Punkten P_ϱ

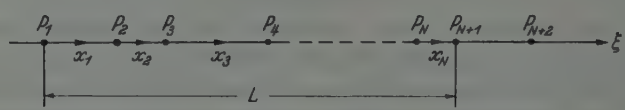


Fig. 1. Anordnung der Gitterbausteine bei periodischen Auslenkungen

die Werte ξ_ϱ annehmen soll, werde in jeder „Zelle" $P_\varrho P_{\varrho+1}$ mit der Länge l_ϱ die Koordinate x_ϱ, von P_ϱ aus gezählt, eingeführt (Fig. 1). Es gilt also:

$$\sum_{\varrho=1}^{N} l_\varrho = L = N a. \tag{1}$$

Das Potential des Gesamtsystems setzt sich zusammen aus den gleich starken δ-Potentialen der einzelnen Gitterbausteine, so daß sich die potentielle Energie des Elektrons in der Form

$$V = C \sum_{\varrho=-\infty}^{+\infty} \delta(\xi - \xi_\varrho) \tag{2}$$

schreiben läßt. Sie besitzt die Periodizität der P_ϱ. C ist ein Maß für die Potentialstärke; im folgenden soll $C < 0$ angenommen werden[2], was

[4] ALLEN, G.: Phys. Rev. **91**, 531 (1953).
[5] SEITZ, F.: Siehe Fußnote 1 auf S. 513.

einer Anziehung zwischen Elektron und Gitterbausteinen im wirklichen Kristall entspricht. Die Schrödinger-Gleichung für das Elektron lautet also:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \varkappa^2\psi = \frac{2mC}{\hbar^2}\psi \sum_{\varrho=-\infty}^{+\infty} \delta(\xi - \xi_\varrho) \qquad \left(\varkappa^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}\right). \tag{3}$$

Wegen der Periodizität der potentiellen Energie kann man ψ als Bloch-Funktion darstellen[6]:

$$\psi(\xi) = u(\xi)\, e^{\pm ik\xi}, \quad u(\xi + L) = u(\xi) \tag{4}$$

$$\psi(\xi + L) = e^{\pm ikL}\psi(\xi). \tag{5}$$

Die beiden Vorzeichen von k, das nur reell oder rein imaginär sein kann, ergeben mit den entsprechenden u zwei linear unabhängige Lösungen. Da ψ im Definitionsbereiche, also auch für $\xi \to \pm\infty$, endlich bleiben muß, kommen im vorliegenden Falle nur reelle k-Werte in Betracht.

Andererseits läßt sich die Lösung ψ aus den Lösungen in den einzelnen Zellen aufbauen. In diesen ist $V = 0$; daher lautet die Schrödinger-Gleichung und ihr allgemeines Integral:

$$\frac{d^2\psi_\varrho}{dx_\varrho^2} + \varkappa^2\psi_\varrho = 0; \quad \psi_\varrho = A_\varrho e^{i\varkappa x_\varrho} + B_\varrho e^{-i\varkappa x_\varrho}. \tag{6}$$

Die Lösungen in zwei benachbarten Zellen müssen nun stetig aneinanderschließen; dies ergibt für den Ort des Gitterbausteins die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} &\psi_{\varrho+1}(x_{\varrho+1} = 0) - \psi_\varrho(x_\varrho = l_\varrho) = 0 \\ &\psi'_{\varrho+1}(x_{\varrho+1} = 0) - \psi'_\varrho(x_\varrho = l_\varrho) = \frac{2mC}{\hbar^2}\psi_\varrho(x_\varrho = l_\varrho). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Der Sprung in der Ableitung ist dabei eine Folge der Verwendung von δ-Potentialen[7]. Aus (7) und (6) erhält man:

$$\left.\begin{aligned} A_{\varrho+1} &= A_\varrho\left(1 - \frac{imC}{\varkappa\hbar^2}\right)e^{i\varkappa l_\varrho} - B_\varrho\frac{imC}{\varkappa\hbar^2}e^{-i\varkappa l_\varrho} \\ B_{\varrho+1} &= A_\varrho\frac{imC}{\varkappa\hbar^2}e^{i\varkappa l_\varrho} + B_\varrho\left(1 + \frac{imC}{\varkappa\hbar^2}\right)e^{-i\varkappa l_\varrho}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Faßt man A_ϱ, B_ϱ zum Spaltenvektor

$$\mathfrak{x}_\varrho = \begin{pmatrix} A_\varrho \\ B_\varrho \end{pmatrix} \tag{9}$$

[6] Wilson, A. H.: Siehe Fußnote 1 auf S. 513.

[7] Flügge, S., u. H. Marschall: Rechenmethoden der Quantentheorie, Teil 1. Berlin 1947.

zusammen, so lassen sich diese Beziehungen als Matrizengleichung

$$\mathfrak{x}_{\varrho+1} = \mathfrak{A}_\varrho \mathfrak{x}_\varrho \tag{10}$$

formulieren, wobei

$$\mathfrak{A}_\varrho = \begin{pmatrix} (1 - i\Omega)\, e^{i\varkappa l_\varrho} & -i\Omega\, e^{-i\varkappa l_\varrho} \\ i\Omega\, e^{i\varkappa l_\varrho} & (1 + i\Omega)\, e^{-i\varkappa l_\varrho} \end{pmatrix} \tag{11}$$

wird, wenn man die dimensionslose Größe

$$\Omega(\varkappa) = \frac{mC}{\varkappa \hbar^2} \tag{12}$$

einführt. Durch direkte Ausrechnung erkennt man sofort folgende Eigenschaften von $\mathfrak{A}_\varrho$: $\det \mathfrak{A}_\varrho = 1$;

$$\mathfrak{A}_\varrho = \begin{pmatrix} 1 - i\Omega & -i\Omega \\ i\Omega & 1 + i\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\varkappa l_\varrho} & 0 \\ 0 & e^{-i\varkappa l_\varrho} \end{pmatrix} = \mathfrak{S}_\varrho \mathfrak{T}_\varrho. \tag{13}$$

$\mathfrak{A}_\varrho$ läßt sich also in zwei Matrizen aufteilen, deren eine ($\mathfrak{S}_\varrho$) die Streuung der Elektronenwelle (6) an einem Gitterpunkte, die andere ($\mathfrak{T}_\varrho$) ihre Translation von P_ϱ nach $P_{\varrho+1}$ beschreibt*. Für rein imaginäre $\varkappa$ ($E < 0$) ist $\mathfrak{A}_\varrho$ reell. Für reelle $\varkappa$ ($E > 0$) hat es die Gestalt

$$\mathfrak{A}_\varrho = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12}^* & a_{11}^* \end{pmatrix}, \tag{14}$$

die auch für die Produkte mehrerer derartiger Matrizen erhalten bleibt. Die Spur einer solchen Produktmatrix ist also (für alle möglichen $\varkappa$) reell.

Mit Hilfe von (10) läßt sich $\mathfrak{x}_{N+1}$ durch $\mathfrak{x}_1$ ausdrücken:

$$\mathfrak{x}_{N+1} = \mathfrak{A}_N \mathfrak{A}_{N-1} \ldots \mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_1 \mathfrak{x}_1 = \mathfrak{P}\, \mathfrak{x}_1. \tag{15}$$

Andererseits folgt aus (5):

$$\mathfrak{x}_{N+1} = e^{\pm i k L}\, \mathfrak{x}_1. \tag{16}$$

Betrachtet man nämlich dasjenige Intervall von ξ, in dem $\psi(\xi)$ die Lösung in der 1. Zelle $\psi_1(x_1)$ darstellt, so stellt $\psi(\xi + L)$ die Lösung in der $(N+1)$ten Zelle $\psi_{N+1}(x_{N+1})$ dar, in der wegen der Periodizität dieselbe Zellenkoordinate auftritt ($x_{N+1} = x_1$). Daher unterscheiden sich die Konstanten A_{N+1}, A_1 bzw. B_{N+1}, B_1 nach (5) und (6) nur um den Translationsfaktor $e^{\pm i k L}$. Der Vergleich von (15) und (16) zeigt nun, daß $e^{\pm i k L}$ die Eigenwerte der Produktmatrix $\mathfrak{P}$ sind. Da die Spur einer Matrix gleich der Summe ihrer Eigenwerte ist, folgt:

$$\operatorname{Spur} \mathfrak{P} = S = 2 \cos k L. \tag{17}$$

---

* Vgl. dazu SAXON und HUTNER[2], von denen die hier verwendete Matrizenmethode zuerst eingeführt wurde.

Daraus ergibt sich erstens, daß S reell sein muß, was nach (14) ohnehin der Fall ist. Weiterhin muß

$$|S| \leq 2 \tag{18}$$

sein; dies ist die gesuchte Bedingung für die möglichen Energiewerte. Denn mit $\mathfrak{A}_\varrho$ ist auch $\mathfrak{P}$ und S eine Funktion von $\varkappa$ und damit nach (3) eine Funktion der Energie.

2. *Die Aufspaltung der Energiebänder*

Die Ausrechnung von S ergibt:

$$\left.\begin{aligned} S = {} & 2\cos\varkappa L + \\ & + \sum_{\nu=1}^{N-1}\left\{\left(\frac{2mC}{\varkappa\hbar^2}\right)^\nu \sum_K \prod_{\lambda=1}^{\gamma}\left[\sin\left(\varkappa \sum_{\varrho=\alpha_{2\lambda-1}}^{\alpha_{2\lambda}} l_\varrho\right)\cdot \prod_{\varrho=\alpha_{2\lambda}+1}^{\alpha_{2\lambda+1}-1} \sin\varkappa l_\varrho\right]\right\} + \\ & + \left(\frac{2mC}{\varkappa\hbar^2}\right)^N \prod_{\varrho=1}^{N} \sin\varkappa l_\varrho . \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Bezüglich der Bedeutung des Summationsindex K und der Zahlen α_μ muß auf die Ableitung im Anhang verwiesen werden.

Setzt man zunächst $N=1$, so daß nach (1) $l_\varrho = L = a$ ist, so erhält man den Fall des *vollständig* periodischen Gitters, bei dem die Gitterbausteine in der Gleichgewichtslage sind. Dann folgt aus (19) und (17) die bekannte Eigenwertbedingung

$$S_0 = 2\cos\varkappa a + 2\Omega(\varkappa)\sin\varkappa a = 2\cos k a , \tag{20}$$

die zu einem Energiebänderschema B (vgl. Fig. 5) mit den Bandgrenzen $ka = (n-1)\pi$ und $ka = n\pi$ ($n = 1, 2, 3 \ldots =$ Bandnummer) führt[1,2].

Die Auslenkung der Gitterbausteine, die also $N > 1$ erfordert, werde nun durch einen Parameter ε mit Hilfe von N zweimal differenzierbaren Funktionen $l_\varrho(\varepsilon) > 0$ beschrieben, wobei (1) erfüllt und $l_\varrho(0) = a$ sein soll. Im Grenzfalle $\varepsilon = 0$ erhält man dann auch für $N > 1$ ein vollständig periodisches Gitter und damit das Bänderschema B, allerdings in einer Beschreibung, in der $L = Na$ nicht mehr *primitive* Periode ist. Deshalb bleibt S auch für $\varepsilon = 0$ nach (19) gegenüber S_0 verändert. Trotzdem ist die Eigenwertbedingung mit (20) äquivalent, wie es die Gleichheit des physikalischen Problems erfordert, da nun auch in (17) $\cos Nka$ (statt $\cos ka$) steht. Der Zusammenhang von S_0 und S für $\varepsilon = 0$ ist eben einfach derselbe wie zwischen $\cos ka$ und $\cos Nka$.

Betrachtet man nun wirklich Auslenkungen ($\varepsilon \neq 0$), so kann jedes Band von B in N Teilbänder aufspalten. Nach (17) und (18) gilt nämlich für Bandgrenzen

$$S = 2\cos N k a = \pm 2 , \tag{21}$$

eine Bedingung, die sowohl für die bei B gültigen Werte $ka=(n-1)\pi$ und $ka=n\pi$ („äußere" Bandgrenzen) wie auch für $N-1$ dazwischen liegende Argumente $ka=\frac{m\pi}{N}\left(n-1<\frac{m}{N}<n;\, m \text{ ganzzahlig; „Teilbandgrenzen"}\right)$ erfüllt ist. Ob diese Aufspaltung auch wirklich eintritt, soll zunächst für große δ-Stärken $|C|$, also nach (12) große $|\Omega|$ untersucht werden. Dann überwiegt in (19) das letzte Glied, so daß sich in der Grenze $|\Omega|\to\infty$

$$\prod_{\varrho=1}^{N} \sin \varkappa l_\varrho = 0 \tag{22}$$

mit den Lösungen $\varkappa l_\varrho=(n-1)\pi$ (für irgendein $\varrho=1, 2 \ldots N$) ergibt*. Für jedes n, d.h. für jedes ursprüngliche Band, tritt also jetzt eine Reihe diskreter Eigenwerte $E_\varrho \sim \varkappa_\varrho^2$ auf, in die die Teilbänder offenbar degeneriert sind. Sind alle l_ϱ verschieden, so erhält man N verschiedene Terme, die aus Stetigkeitsgründen aus mindestens N Teilbändern (für endliche Ω) hervorgegangen sein müssen. Sind dagegen mehrere l_ϱ gleich, so kann man zumindest für kleine $|\Omega|$ beweisen[8], daß sich trotzdem an der Aufspaltung in N Teilbänder nichts ändert, solange die primitive Periode $L=Na$ erhalten bleibt. Bis auf zufällige Entartungen (wie etwa für $|\Omega|\to\infty$ und mehrere gleiche l_ϱ) lassen sich diese Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: Jedes Band eines vollständig periodischen Gitters spaltet in N Teilbänder auf, wenn die primitive Periode des Gitters durch Auslenkungen der Gitterbausteine von a auf Na vergrößert wird. — Ähnliche Bandaufspaltungen erhält man nach H. HAKEN[3] auch, wenn man die Wirkung der thermischen Gitterschwingungen durch eine Änderung der δ-Stärke in der Ruhelage approximiert. Im Prinzip folgen eben Aufspaltungen aus jeder Störung der ursprünglichen Symmetrie des Gitters.

Gleichzeitig mit der Aufspaltung der Bänder von B tritt natürlich auch eine Verschiebung der äußeren Bandgrenzen auf. Nach (18) und (19) ändern sich nämlich mit ε bzw. $l_\varrho(\varepsilon)$ auch die Werte von $\varkappa$ bzw. E für die Bandgrenzen. Dies kann zu einer Annäherung und sogar Überschneidung benachbarter Bänder führen. Betrachtet man zunächst wieder den Grenzfall großer $|C|$ bzw. $|\Omega|$, so entsprechen den äußeren Bandgrenzen die äußersten der diskreten Terme $\varkappa$, die sich für das kleinste bzw. größte l_ϱ ergeben [vgl. (22)]. Die obere Grenze des n-ten Bandes $\varkappa_0$ liegt also bei $\varkappa_0 l_{\min}=(n-1)\pi$, die untere des $(n+1)$-ten

* Der Zusammenhang des Faktors von π mit der Bandnummer n ergibt sich aus dem Übergang zu $l_\varrho=a$, d.h. zu B; vgl.[2].

[8] SCHÖNHOFER, A.: Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1956. Aus der Untersuchung für kleine $|\Omega|$ folgt auch die Gültigkeit unserer Ergebnisse für das tiefste Band ($n=1$), das für negative δ-Stärken C ein von den übrigen Bändern abweichendes Verhalten zeigt[2] (vgl. Fig. 5).

Bandes $\varkappa_u$ bei $\varkappa_u l_{\max} = n\pi$. Eine Überschneidung tritt für $\varkappa_0 = \varkappa_u$ oder

$$\frac{l_{\min}}{l_{\max}} = \frac{n-1}{n} \tag{23}$$

auf. Da $l_{\min} \leqq a$, $l_{\max} \geqq a$ für $\varepsilon \neq 0$ ist, wird $l_{\min}/l_{\max}$ mit wachsendem ε vom Werte 1 an abnehmen und schließlich $(n-1)/n$ erreichen. Bei genügend großen Auslenkungen treten also für große $|\Omega|$ Überschneidungen der in diskrete Terme entarteten Bänder auf. Andererseits lassen sich auch für hohe Bandnummern n, d.h. große Energien und somit kleine $|\Omega|$ Bandüberschneidungen nachweisen[8], und zwar ist dafür $\varepsilon = \varepsilon_s$ proportional $1/n$. Dies steht in Analogie zu der Tatsache, daß in diesem Falle auch die Breite der Energielücke im Schema B mit $1/n$ abnimmt[9]. Aus alledem läßt sich schließen, daß die Auslenkung der Gitterbausteine im allgemeinen zu einer Annäherung und eventuell zu einer Überschneidung der äußeren Bandgrenzen führt.

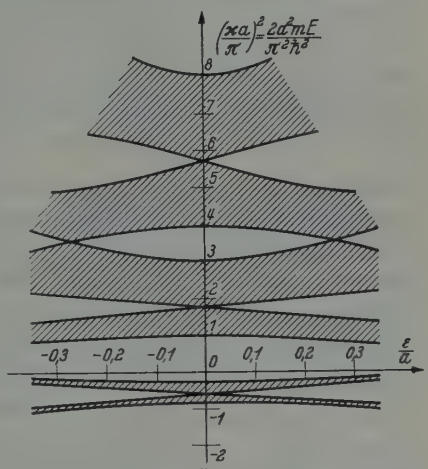


Fig. 2. Aufspaltung und Überschneidung der Energiebänder für $N=2$ und $P = \frac{mCa}{\hbar^2} = -2{,}45$

Die quantitative Berechnung der Aufspaltung der Bänder sowie der Verschiebung und Überschneidung ihrer Grenzen ist natürlich für größere N äußerst kompliziert. Sie soll daher nur am Falle $N=2$ illustriert werden. Dabei sei jeder zweite Gitterbaustein aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkt, so daß $l_1 = a + \varepsilon$ und $l_2 = a - \varepsilon$ ist. Dann folgt aus (19) und (17) mit Hilfe von Gl. (56) des Anhangs:

$$\left.\begin{aligned} S &= 2\cos 2\varkappa a + 4\Omega \sin 2\varkappa a + 4\Omega^2 \sin \varkappa(a+\varepsilon) \sin \varkappa(a-\varepsilon) \\ &= 2\cos 2ka. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Die daraus berechnete Aufspaltung[10] und Überschneidung der Bänder zeigt Fig. 2, in der die erlaubten Energiebereiche (schraffiert) in Abhängigkeit von der relativen Auslenkung ε/a (für $C = -10^{-19}$ erg cm, $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm) aufgetragen sind*. Schließlich sind in der folgenden

* Bezüglich der Berechnung vgl. A. SCHÖNHOFER[8]. Dort findet sich auch eine Begründung für die benützte Größenordnung von C.

[9] SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Siehe Fußnote 1 auf S. 513.

[10] Die Aufspaltung (ohne Überschneidung) wurde in diesem speziellen Fall ($N=2$) schon von SERAPHIN, B.: Z. Naturforsch. 9a, 450 (1954) in anderem Zusammenhange dargestellt.

Tabelle die Schnittpunkte der äußeren Bandgrenzen $s = \frac{\varepsilon_s}{a}$ in den Grenzfällen $|C| \to 0$ (s_0) und $|C| \to \infty$ (s_∞) auch noch für $N = 3$ angegeben. In diesem Falle gibt es natürlich mehrere Arten der Auslenkung; die betrachteten Fälle sind in Fig. 3 skizziert.

N	2	3		
Auslenkung		a	b	c
$\lvert s_0 \rvert$	$\frac{1}{2n}$	$\frac{1}{2n}$	$\frac{1}{3n}$	$\frac{1}{3n}$
$\lvert s_\infty \rvert$	$\frac{1}{2n-1}$	$\frac{1}{2n-1}$	$\frac{1}{3n-1}$	$\frac{1}{3n-2}$

Man sieht zunächst das Gesetz $\varepsilon_s \sim 1/n$ für große n bestätigt. Außerdem hängen die Schnittpunkte offenbar nur wenig von der δ-Stärke C ab. Für kleine n liegen die Werte von s zwischen 0,5 und 0,1. Bei den untersten Bändern, die im allgemeinen dem Valenz- und Leitungsband zugeordnet werden, sind also für Bandüberschneidungen verhältnismäßig große Auslenkungen notwendig. Überdies ist bei der Anwendung der vorstehenden Ergebnisse zu beachten, daß es sich nur um *momentane* Verschiebungen und Überschneidungen der Bandgrenzen handelt, die sich infolge der thermischen Schwingungen mit den Lagen der Gitterbausteine dauernd ändern. Für ihre Wirkung ist also auch die Wahrscheinlichkeit des betreffenden Auslenkungszustandes maßgebend, die immerhin bei Gitterschwingungen für die maximale Auslenkung am größten ist. Da sich außerdem — unabhängig vom Vorzeichen von ε* — stets eine Annäherung der äußeren Bandgrenzen ergibt, gilt dies auch für den Mittelwert über eine Schwingungsperiode. Die Lücke zwischen zwei Bändern wird also bei Berücksichtigung der Gitterschwingungen kleiner und zwar um so mehr, je größer deren Amplitude ist. Da die Amplituden mit der Temperatur anwachsen, erhält man somit eine qualitative Begründung für die Abnahme der Breite der Energielücke mit zunehmender Temperatur[11]; diese läßt sich also schon aus einer eindimensionalen, streng adiabatischen Behandlung der Gitterschwingungen verstehen.

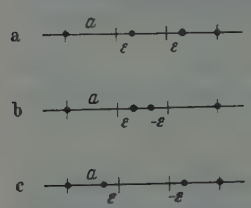


Fig. 3 a—c. Arten der Auslenkungen für $N = 3$. a gleichsinnig; b gegensinnig, $\varepsilon > 0$; c gegensinnig, $\varepsilon < 0$

---

* Vgl. z.B. die Fälle b) und c) bei $N = 3$.

[11] Vgl. BUSCH, G., u. U. WINKLER: Bestimmung der charakteristischen Größen eines Halbleiters aus elektrischen, optischen und magnetischen Messungen. Ergebn. exakt. Naturw. **29**, 145 (1956).

II. Störstellen

Die Verschiebung eines einzelnen Gitterbausteins aus dem zugehörigen Gitterpunkte führt zu einer Störung, die man etwa als eindimensionales Modell einer Versetzung im Kristall ansehen kann. Um den Einfluß derartiger Störstellen auf das Energiespektrum des Elektrons zu untersuchen, betrachten wir die in Fig. 4 mit den zweckmäßigen Numerierungen und Richtungen wiedergegebene Anordnung der Gitterbausteine*, die bis auf P_0 alle den gleichen Abstand a haben. Rechts und links vom „Störbereich" ist also das Potential vollständig periodisch mit der Periode a. Die allgemeinen Lösungen in diesen beiden Gitterhälften lassen sich daher als Linearkombinationen der beiden Bloch-Funktionen (4) darstellen, wobei k jedenfalls wieder reell sein kann. Zur Verknüpfung dieser beiden „Halblösungen" über

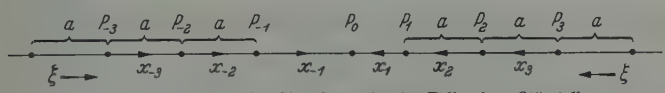


Fig. 4. Anordnung der Gitterbausteine im Falle einer Störstelle

den Störbereich hinweg stehen also vier Konstante zur Verfügung, mit denen sich die Randbedingungen [vgl. (7)] sicher erfüllen lassen. Daher behält das Bänderschema B des I. Teils auch hier seine Gültigkeit. Die Störstelle läßt also die Energiebänder unverändert.

Andererseits erstreckt sich jede der Gitterhälften nur auf *einer* Seite ins Unendliche, bei den gewählten Richtungen in beiden Fällen für $\xi \to -\infty$. Daher ist nunmehr auch die einem imaginären k entsprechende, nach außen abklingende Lösung $\psi(\xi) = u(\xi)\, e^{K\xi}\,(K > 0)$ zulässig. An Stelle von $e^{\pm ika}$ tritt dann $e^{Ka} = 1/\sigma$. Baut man auch in diesem Falle die Lösung aus Zellenlösungen auf, so ergibt sich in den beiden Gitterhälften völlig analog zu (10), (15) und (16), wenn man $\mathfrak{A}_\varrho = \mathfrak{A}$ für $l_\varrho = a$ setzt und die zu $\mathfrak{A}$ inverse Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$ einführt:

$$\mathfrak{x}_2 = \mathfrak{A}^{-1}\mathfrak{x}_1 = \sigma\,\mathfrak{x}_1 \qquad \mathfrak{x}_{-2} = \mathfrak{A}^{-1}\mathfrak{x}_{-1} = \sigma\,\mathfrak{x}_{-1}. \tag{25}$$

Da somit $\mathfrak{x}_1$ und $\mathfrak{x}_{-1}$ Eigenvektoren der Matrix $\mathfrak{A}^{-1}$ zum gleichen Eigenwert σ sind, müssen sie einander proportional sein:

$$\mathfrak{x}_1 = \lambda\,\mathfrak{x}_{-1}. \tag{26}$$

Setzt man andererseits die beiden „Halblösungen" über die Störstelle hinweg miteinander in Beziehung, indem man deren Wirkung durch eine Matrix $\mathfrak{B}$ beschreibt:

$$\mathfrak{x}_1 = \mathfrak{B}\,\mathfrak{x}_{-1}, \tag{27}$$

* Bezeichnungen analog zum I. Teil.

so folgt schließlich aus (25), (26) und (27):

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{A}^{-1} - \sigma\,\mathfrak{E})\,\mathfrak{x}_{-1} &= 0\\ (\mathfrak{B} - \lambda\,\mathfrak{E})\,\mathfrak{x}_{-1} &= 0.\end{aligned}\right\} \quad (\mathfrak{E} = \text{Einheitsmatrix}) \tag{28}$$

Dieses Gleichungssystem besitzt nur dann eine nicht verschwindende Lösung, wenn der Rang der Matrix

$$\begin{pmatrix}\mathfrak{A}^{-1} - \sigma\,\mathfrak{E}\\ \mathfrak{B} - \lambda\,\mathfrak{E}\end{pmatrix} \tag{29}$$

kleiner als 2 ist. Dazu müssen alle zweireihigen Unterdeterminanten von (29) verschwinden. Bezeichnet man die Elemente von $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ mit a_{ik}, b_{ik}, so wird wegen $\mathfrak{A}^{-1}\mathfrak{A} = \mathfrak{E}$ und $\det\mathfrak{A} = 1$

$$\mathfrak{A}^{-1} = \begin{pmatrix} a_{22} & -a_{12}\\ -a_{21} & a_{11}\end{pmatrix} \tag{30}$$

und man erhält die drei unabhängigen Bedingungen:

$$\begin{vmatrix} a_{22}-\sigma & -a_{12}\\ -a_{21} & a_{11}-\sigma\end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} a_{22}-\sigma & -a_{12}\\ b_{11}-\lambda & b_{12}\end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} -a_{21} & a_{11}-\sigma\\ b_{21} & b_{22}-\lambda\end{vmatrix} = 0. \tag{31}$$

Aus der 1. bzw. 2. und 3. Determinante folgt zunächst je eine Beziehung für σ:

$$\sigma^2 - \sigma\,(a_{11} + a_{22}) + 1 = 0 \tag{32}$$ *

$$\sigma = \frac{a_{11}\,a_{12}\,b_{21} - a_{22}\,a_{21}\,b_{12} + a_{12}\,a_{21}\,(b_{22} - b_{11})}{a_{12}\,b_{21} - a_{21}\,b_{12}}. \tag{33}$$

Eliminiert man aus (32) und (33) σ und setzt a_{ik}, b_{ik} ein, so ergibt sich letzten Endes eine Gleichung für $\varkappa$, die gesuchte Eigenwertbedingung. Da über die Störmatrix $\mathfrak{B} = (b_{ik})$ bisher noch nichts vorausgesetzt war, gilt diese Eigenwertbedingung für beliebige Störungen zwischen periodischen Gitterhälften.

Nunmehr betrachten wir die Störung durch die Auslenkung eines Gitterbausteins P_0 (Fig. 4), so daß $l_{-1} = a + \varepsilon$, $l_1 = a - \varepsilon$ $(\varepsilon < a)$ ist. Dann läßt sich der für $\mathfrak{B}$ verantwortliche „Störbereich" zusammensetzen aus dem Übergang über P_0, von P_{-1} her kommend, der nach (11) durch eine Matrix

$$\mathfrak{A}_{-1} = \begin{pmatrix} (1 - i\,\Omega)\,e^{i\varkappa(a+\varepsilon)} & -i\,\Omega\,e^{-i\varkappa(a+\varepsilon)}\\ i\,\Omega\,e^{i\varkappa(a+\varepsilon)} & (1 + i\,\Omega)\,e^{-i\varkappa(a+\varepsilon)}\end{pmatrix} \tag{34}$$

---

* Danach wäre mit σ auch $1/\sigma$ Lösung. Dies ergäbe die zweite linear unabhängige Bloch-Funktion für imaginäres k, die aber für $|\sigma| < 1$ nach außen unbegrenzt anwachsen würde und daher unbrauchbar ist.

beschrieben wird, und aus der „Translation" von P_0 bis vor* P_1, die nach (13) durch eine Translationsmatrix

$$\mathfrak{T}_1 = \begin{pmatrix} e^{i\varkappa(a-\varepsilon)} & 0 \\ 0 & e^{-i\varkappa(a-\varepsilon)} \end{pmatrix} \tag{35}$$

vermittelt wird. Dabei sind noch die verschiedenen Richtungen von x_{-1} und x_1 zu beachten. Eine Richtungsumkehr von x_1 ist aber nach (6) einer Vertauschung der Konstanten A_1, B_1 und diese wiederum einer Vertauschung der Zeilen in der beschreibenden Matrix äquivalent, wie man aus einem Vergleich von (27) mit (10), (9), (8) und (11) ersieht. Daher ergibt sich $\mathfrak{B}$ aus dem Produkte $\mathfrak{T}_1\mathfrak{A}_{-1}$ bei Vertauschung der Zeilen:

$$\mathfrak{B} = \begin{pmatrix} i\Omega\, e^{2i\varkappa\varepsilon} & (1+i\Omega)\, e^{-2i\varkappa a} \\ (1-i\Omega)\, e^{2i\varkappa a} & -i\Omega\, e^{-2i\varkappa\varepsilon} \end{pmatrix}. \tag{36}$$

Setzt man die Elemente von $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A}$ in (33) und das so gewonnene

$$\sigma = \frac{2(\cos\varkappa a + \Omega\sin\varkappa a)^2 - 1 - 2\Omega^2\sin^2\varkappa\varepsilon}{\cos\varkappa a + \Omega\sin\varkappa a} \tag{37}$$

in (32) ein, so erhält man:

$$(\cos\varkappa a + \Omega(\varkappa)\sin\varkappa a)^2 = 1 + \frac{4\Omega^4(\varkappa)\sin^4\varkappa\varepsilon}{1+4\Omega^2(\varkappa)\sin^2\varkappa\varepsilon}. \tag{38}$$

Umgekehrt läßt sich σ mit Hilfe von (38) vereinfachen:

$$\sigma^2 = \frac{1}{1+4\Omega^2(\varkappa)\sin^2\varkappa\varepsilon} \leq 1. \tag{39}$$

Gl. (38) stellt die Eigenwertbedingung für die durch die Störstelle hervorgerufenen zusätzlichen Niveaus dar; ihre linke Seite ist nach (20) gleich $(S_0/2)^2$; für die rechte führen wir die Abkürzung $f^2(\varkappa, \varepsilon)$ ein. Zur Diskussion von (38) ist in Fig. 5 die Kurve $S_0/2$ aufgetragen, deren Schnittpunkte mit den Geraden ± 1 die Energiebänder (schraffiert) und Lücken abgrenzen. Beschränkt man sich zunächst auf positive Energien ($\varkappa^2 > 0$; $\Omega^2 > 0$), so gilt für beliebige ε:

$$1 \leq 1 + \frac{4\Omega^4\sin^4\varkappa\varepsilon}{1+4\Omega^2\sin^2\varkappa\varepsilon} \leq 1 + \frac{4\Omega^4}{1+4\Omega^2} = g^2(\varkappa). \tag{40}$$

$\pm g(\varkappa)$ ist in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet; es hat in jeder Energielücke zwei Schnittpunkte mit $S_0/2$. Wegen (40) gilt dies auch für $\pm f(\varkappa, \varepsilon)$, so daß (38) zwei zusätzliche Terme pro Energielücke ergibt, vorläufig soweit sich die Lücken ganz im Bereich positiver Energien befinden. Schließt die Lücke dagegen den Energienullpunkt ein, so erhält man zunächst wie bisher einen Schnittpunkt im Bereiche positiver E; da aber $f^2(\varkappa, \varepsilon) > 1$ auch für $\varkappa^2 < 0$ gilt, muß $-f(\varkappa, \varepsilon)$ in dieser

* Die Wirkung des Gitterpunkts P_1 selbst ist nach (25) schon im Übergange $\mathfrak{x}_2, \mathfrak{x}_1$ berücksichtigt.

Lücke $S_0/2$ nochmals schneiden, gewöhnlich bei negativem E. Endlich tritt noch ein zusätzlicher Term unterhalb des tiefsten Bandes auf, da $f(\varkappa, \varepsilon)$ für $\varkappa^2 \to -\infty$ schwächer als $S_0/2$ über alle Grenzen wächst. Mit abnehmendem ε nähern sich alle diese Terme den jeweils benachbarten Bändern; denn für $|\varkappa\varepsilon| \ll 1$ und $\left|\frac{2mC}{\hbar^2}\varepsilon\right| \ll 1$ gilt nach (38) und (12):

$$\frac{1}{2} S_0 = \cos \varkappa a + \frac{mC}{\varkappa \hbar^2} \sin \varkappa a = \pm\left(1 + \frac{2m^4 C^4}{\hbar^8} \varepsilon^4\right). \tag{41}$$

$S_0/2 = \pm 1$ stellt aber die Bandgrenzen dar. Schließlich klingen die zu den Zwischenbandtermen gehörigen Wellenfunktionen mit $\sigma = e^{-Ka}$ nach außen ab und sind daher mehr oder minder lokalisiert [vgl. (39)]. Insgesamt erhält man also in jeder Energielücke zwei lokalisierte Zwischenbandterme; bei kleinen Auslenkungen liegt einer davon dicht unter dem höheren, der andere dicht über dem tieferen Bande; für $\varepsilon \to 0$ gehen sie nach (39) und (41) stetig in Randterme der Bänder über.

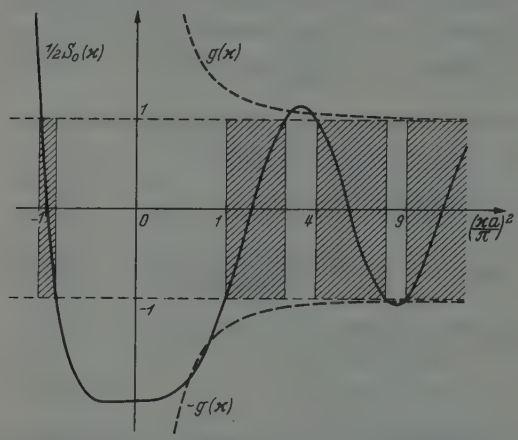


Fig. 5. Ableitung der Energiebänder und Zwischenbandterme aus den Funktionen $\frac{1}{2} S_0(\varkappa)$ und $\pm g(\varkappa)$ $\left(P = \frac{mCa}{\hbar^2} = -\pi;\right.$ quadratischer Maßstab auf der Abszisse!$\left.\right)$

Bekanntlich ergeben sich auch bei anderen Störstellen stets Zwischenbandterme mit ähnlichen Eigenschaften; jedoch erzeugt etwa eine Substitutionsstörstelle höchstens einen Zusatzterm in jeder Energielücke[2, 12]. Der Unterschied läßt sich wohl dadurch erklären, daß die Verschiebung eines Gitterbausteins eine stärkere Störung der Symmetrie darstellt als die Änderung seiner δ-Stärke in der Ruhelage. Bei allen Problemen, bei denen der erstere Fall die bessere Näherung darstellt, ist daher mit mehr als einem Zwischenbandterm zu rechnen.

Herrn Professor Dr. HETTNER danken wir für sein Interesse am Fortgange der Arbeit.

Anhang: Berechnung der Eigenwertfunktion S

Berücksichtigt man, daß sich die Spur einer Matrix beim Übergang zur Transponierten nicht ändert, die Reihenfolge der Faktoren in

[12] KOCKEL, B.: Z. Naturforsch. 7a, 10 (1952).

einer Produktmatrix dabei aber umkehrt, so ergibt sich für die Eigenwertfunktion S nach (17) und (15):

$$S = \mathrm{Spur}\,(\mathfrak{A}_N \mathfrak{A}_{N-1} \ldots \mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_1) = \mathrm{Spur}\,(\tilde{\mathfrak{A}}_1 \tilde{\mathfrak{A}}_2 \ldots \tilde{\mathfrak{A}}_{N-1} \tilde{\mathfrak{A}}_N). \tag{42}$$

Nun bezeichnen wir die Elemente von $\mathfrak{A}_\varrho$ mit $a_{jk}^{(\varrho)}$ und führen außer der Einheitsmatrix δ_{jk} noch folgende Matrizen ein:

$$(\varepsilon_{jk}) = \begin{pmatrix} -1 & +1 \\ -1 & +1 \end{pmatrix}; \; (u_{jk}^{(\varrho)}) = \begin{pmatrix} e^{i\varkappa l_\varrho} & 0 \\ 0 & e^{-i\varkappa l_\varrho} \end{pmatrix}; \; (v_{jk}^{(\varrho)}) = \begin{pmatrix} -e^{i\varkappa l_\varrho} & e^{i\varkappa l_\varrho} \\ -e^{-i\varkappa l_\varrho} & e^{-i\varkappa l_\varrho} \end{pmatrix}. \tag{43}$$

Dann läßt sich $\tilde{\mathfrak{A}}_\varrho$ nach (11) folgendermaßen darstellen:

$$\tilde{a}_{jk}^{(\varrho)} = u_{jk}^{(\varrho)} + i\,\Omega\, v_{jk}^{(\varrho)}. \tag{44}$$

Aus (42) und (44) folgt, wenn man nach Potenzen von Ω ordnet:

$$\left.\begin{aligned} S &= \sum_{j\ldots s} (u_{jk}^{(1)} + i\,\Omega\, v_{jk}^{(1)})\,(u_{kl}^{(2)} + i\,\Omega\, v_{kl}^{(2)}) \ldots (u_{sj}^{(N)} + i\,\Omega\, v_{sj}^{(N)}) \\ &= \sum_{\nu=0}^{N} \left\{ (2\,\Omega)^\nu \binom{i}{2}^\nu \sum_K \sum_{j\ldots s} u_{jk}^{(1)} \ldots v_{mn}^{(\varrho_1)} \ldots v_{pq}^{(\varrho_\nu)} \ldots u_{sj}^{(N)} \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Dabei bedeutet $\sum\limits_K$ die Summation über die $\binom{N}{\nu}$ Möglichkeiten, in der Reihe $1 \ldots N$ ν Plätze durch Elemente $v_{jk}^{(\varrho)}$, die übrigen $(N-\nu)$ Plätze durch Elemente $u_{jk}^{(\varrho)}$ zu besetzen. Der Koeffizient von $(2\Omega)^\nu$ heiße C_ν. Zu seiner Berechnung benötigt man die aus (43) sich ergebenden Produktformeln

$$\sum_k u_{jk}^{(\alpha)} u_{kl}^{(\beta)} = \delta_{jl}\, e^{-i\varkappa(l_\alpha + l_\beta)}\,(-1)^j \tag{46}$$

$$\sum_k v_{jk}^{(\alpha)} v_{kl}^{(\beta)} = \frac{2}{i} \sin \varkappa\, l_\beta \cdot \varepsilon_{jl}\, e^{-i\varkappa l_\alpha}\,(-1)^j, \tag{47}$$

die sich sofort auf Produkte mehrerer derartiger Matrizen erweitern lassen:

$$\sum_{k\ldots p} u_{jk}^{(\alpha)} u_{kl}^{(\beta)} \ldots u_{pq}^{(\zeta)} = \delta_{jq}\, e^{-i\varkappa(l_\alpha + l_\beta + \ldots + l_\zeta)}\,(-1)^j \tag{48}$$

$$\sum_{k\ldots p} v_{jk}^{(\alpha)} v_{kl}^{(\beta)} \ldots v_{pq}^{(\zeta)} = \frac{2}{i} \sin \varkappa\, l_\beta \ldots \frac{2}{i} \sin \varkappa\, l_\zeta \cdot \varepsilon_{jq}\, e^{-i\varkappa l_\alpha}\,(-1)^j. \tag{49}$$

Durch Spurbildung ergibt sich daraus mit (1):

$$C_0 = e^{i\varkappa L} + e^{-i\varkappa L} = 2 \cos \varkappa\, L \tag{50}$$

$$C_N = \left(\frac{i}{2}\right)^N \left(\frac{2}{i}\right)^{N-1} \prod_{\varrho=2}^{N} \sin \varkappa\, l_\varrho \cdot (-e^{i\varkappa l_1} + e^{-i\varkappa l_1}) = \prod_{\varrho=1}^{N} \sin \varkappa\, l_\varrho. \tag{51}$$

Nun denken wir uns die Plätze der $u_{jk}^{(\varrho)}$ und $v_{jk}^{(\varrho)}$ in jedem Glied der übrigen C_ν von $1 \ldots N$ numeriert und zyklisch aufgetragen und beschreiben die verschiedenen Anordnungen dieser Elemente durch die Angabe der Platznummern α_μ, mit denen eine Gruppe der $u_{jk}^{(\varrho)}$ oder $v_{jk}^{(\varrho)}$ beginnt, je

nachdem, ob μ ungerade oder gerade ist ($\mu = 1, 2 \ldots 2r$). Faßt man in C_ν zunächst die Gruppen der $u_{jk}^{(\varrho)}$ und $v_{jk}^{(\varrho)}$ mit Hilfe von (48) und (49) für sich zusammen und sodann die sich ergebenden Ausdrücke mittels der Beziehung

$$\sum_k \delta_{jk}\, \varepsilon_{kl}\, \varphi(j, k) = \varepsilon_{jl}\, \varphi(j, j), \tag{52}$$

(φ = beliebige Funktion von j und k), so erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
C_\nu &= \binom{i}{2}^{\nu}\binom{2}{i}^{\nu-r} \sum_K \sum_{j\ldots q} \delta_{jk} \exp\left(-i\varkappa(-1)^j \sum_{\alpha_1}^{\alpha_2-1} l_\varrho\right) \cdot \prod_{\alpha_2+1}^{\alpha_3-1} \sin\varkappa l_\varrho \times \\
&\quad \times \varepsilon_{kl} \exp\left(-i\varkappa(-1)^k l_{\alpha_2}\right) \ldots \delta_{pq} \exp\left(-i\varkappa(-1)^p \sum_{\alpha_{2r-1}}^{\alpha_{2r}-1} l_\varrho\right) \times \\
&\quad \times \prod_{\alpha_{2r}+1}^{\alpha_{2r+1}-1} \sin\varkappa l_\varrho \cdot \varepsilon_{qj} \exp\left(-i\varkappa(-1)^q l_{\alpha_{2r}}\right) \\
&= \binom{i}{2}^{r} \sum_K \sum_{j\ldots n} \varepsilon_{jl} \exp\left(-i\varkappa(-1)^j \sum_{\alpha_1}^{\alpha_2} l_\varrho\right) \cdot \prod_{\alpha_2+1}^{\alpha_3-1} \sin\varkappa l_\varrho \ldots \times \\
&\quad \times \varepsilon_{nj} \exp\left(-i\varkappa(-1)^n \sum_{\alpha_{2r-1}}^{\alpha_{2r}} l_\varrho\right) \cdot \prod_{\alpha_{2r}+1}^{\alpha_{2r+1}-1} \sin\varkappa l_\varrho .
\end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Die Produkte und Summen mit den Grenzen α_μ gehen dabei jeweils über ϱ; sie sind in dem durch die Reihenfolge $1, 2 \ldots N$ gegebenen Durchlaufungssinn auszuführen (und zwar von der unteren zur oberen Grenze); infolge der zyklischen Anordnung ist natürlich $\alpha_{2r+\mu} = \alpha_\mu$. Da sich $v_{jk}^{(\varrho)}$ nach (43) in der Form

$$v_{jk}^{(\varrho)} = \varepsilon_{jk}\, e^{-i\varkappa l_\varrho (-1)^j} \tag{54}$$

schreiben läßt, folgt schließlich mit (49) aus (53):

$$C_\nu = \sum_K \prod_{\lambda=1}^{r} \left[\sin\left(\varkappa \sum_{\varrho=\alpha_{2\lambda-1}}^{\alpha_{2\lambda}} l_\varrho\right) \cdot \prod_{\varrho=\alpha_{2\lambda}+1}^{\alpha_{2\lambda+1}-1} \sin\varkappa l_\varrho\right]. \tag{55}$$

Bei (53) und (55) ist noch zu beachten: Enthält eine Gruppe der $v_{jk}^{(\varrho)}$ nur ein Element, so ist das entsprechende $\prod \sin\varkappa l_\varrho$ gemäß (49) bzw. (54) durch 1 zu ersetzen. Aus (45), (50), (51) und (55) folgt die Eigenwertfunktion S unmittelbar in der Gestalt (19). Außer C_0 und C_N läßt sich auch C_1 noch einfach angeben; hier ist $r = 1$, $\alpha_2 = \alpha_1 - 1$; unter Beachtung der genannten Regeln ergibt sich damit aus (55):

$$C_1 = \sum_K \sin\left(\varkappa \sum_{\varrho=\alpha_1}^{\alpha_1-1} l_\varrho\right) = N \sin\varkappa L . \tag{56}$$

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 527—532 (1957)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster (Westf.)

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften aufgedampfter Eisenschichten mit Hilfe des Faraday-Effektes

Von

LUDWIG REIMER

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 11. April 1957)

In einer früheren Mitteilung des Verfassers [*1*] wurde eine Abänderung der klassischen Anordnung des Faraday-Effektes an ferromagnetischen Schichten beschrieben. Durch Neigung des Lichtstrahles unter 45° zur Schichtnormalen und Verlegung des Magnetfeldes in Schichtebene gelang es, die Schicht bereits bei niedrigen Feldstärken zu sättigen und die Koerzitivkraft aus der Drehung der Polarisationsebene zu ermitteln. In dieser Arbeit soll zunächst gezeigt werden, daß man mit dieser Anordnung tatsächlich die wahre Magnetisierungskurve erhält, und anschließend soll über Untersuchungen an Eisenaufdampfschichten auf Glas- und Steinsalzunterlage berichtet werden.

Bemerkungen zum Untersuchungsverfahren

Die Drehung der Polarisationsebene wird durch die Komponente der Magnetisierung in Lichtstrahlrichtung hervorgerufen. Während man bei der ballistischen Messung einer Magnetisierungskurve die Magnetisierungskomponente in Feldrichtung erfaßt, mißt man bei der vom Verfasser angegebenen Anordnung des Faraday-Effektes die Komponente in einer um 45° hierzu geneigten Richtung. In Fig. 1 bedeutet H die Feldrichtung, N die Richtung der Schichtnormalen und L die Richtung des einfallenden Lichtes.

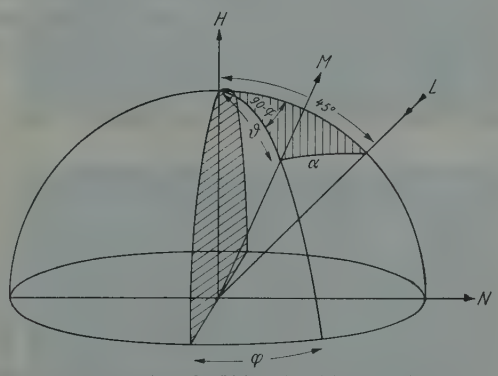


Fig. 1. Räumliche Lage der Lichteinfallsrichtung L, des Magnetfeldes H, der Schichtnormalen N und einer beliebigen Magnetisierungsrichtung M

Der Winkel zwischen H und L bzw. L und N beträgt 45°. Die Richtung der Magnetisierung M in irgendeinem Bereich der Schicht kann in Polarkoordinaten durch die Winkel ϑ und φ beschrieben werden. Die Faraday-Drehung, welche durch M hervorgerufen wird, ist proportional

zu cos α. Der Seitencosinussatz liefert

$$\cos\alpha = \cos\vartheta\cos 45^\circ + \sin\vartheta\sin 45^\circ\sin\varphi. \tag{1}$$

Bei einer vorgegebenen Verteilung der Magnetisierungsvektoren beobachtet man einen Mittelwert

$$\overline{\cos\alpha} = 0{,}7\,\overline{\cos\vartheta} + 0{,}7\,\overline{\sin\vartheta\sin\varphi} = 0{,}7\,\overline{\cos\vartheta} = 0{,}7\,J/J_s. \tag{2}$$

Wenn man nämlich eine beliebige Verteilungsfunktion $F(\vartheta, \varphi)$ der Magnetisierungsvektoren in irgendeinem Punkt der Magnetisierungskurve voraussetzt, so kann man immer annehmen, daß diese Funktion symmetrisch in φ ist:

$$F(\vartheta, \varphi) = F(\vartheta, -\varphi). \tag{3}$$

Diese Annahme wird immer erfüllt sein. Eine Abweichung von dieser Voraussetzung würde bedeuten, daß in irgendeinem Punkt der Magnetisierungskurve eine zur Schicht normale mittlere Magnetisierungskomponente bestehen würde. Dies ist auf Grund der dann auftretenden großen Entmagnetisierung aber energetisch ungünstig. Die Symmetriebedingung (3) hat zur Folge, daß sich der letzte Mittelwert in (2) weghebt, da $\sin(-\varphi) = -\sin\varphi$. Es bleibt nur der erste Mittelwert übrig, der proportional der Magnetisierung J in Feldrichtung ist. Damit ist gezeigt, daß man mit dem Faraday-Effekt die gleiche Magnetisierung mißt wie mit der ballistischen Meßmethode.

Experimentelle Ergebnisse

Mit der früher angegebenen Versuchsanordnung [*1*] wurde die Magnetisierungskurve von Eisendampfschichten ermittelt, die auf Glas-

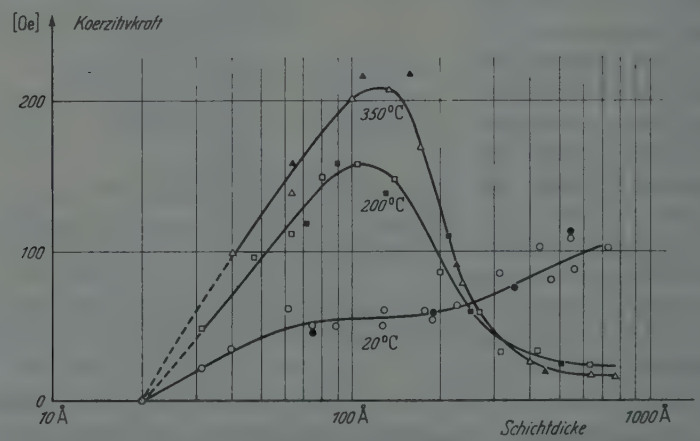
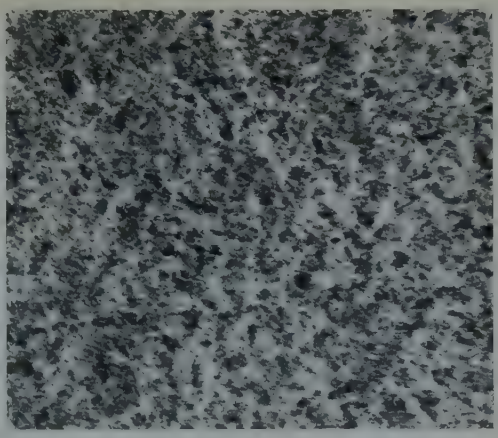
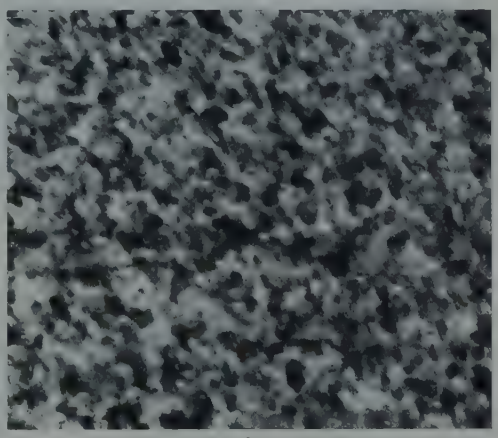


Fig. 2. Abhängigkeit der Koerzitivkraft aufgedampfter Eisenschichten von der Schichtdicke. *a* ○ Nach Messungen mit dem Faraday-Effekt, ● nach ballistischen Messungen an Schichten auf Glas mit einer Trägertemperatur von 20° C, *b* □ auf Glas und ■ auf NaCl bei einer Trägertemperatur von 200° C, *c* △ auf Glas und ▲ NaCl (350° C). Meßreihen *b* und *c* nur mit Faraday-Effekt

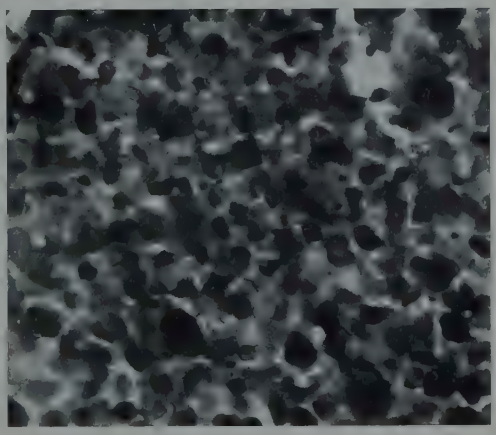
und Steinsalzunterlagen verschiedener Trägertemperatur niedergeschlagen waren. Die Ergebnisse für die Koerzitivkraft sind in Fig. 2 wiedergegeben. Messungen an kalt aufgedampften Schichten (20° C) wurden nur mit Glasunterlage durchgeführt. Dafür wurde an Glasstreifen, die im selben Bedampfungsgang hergestellt waren, die Koerzitivkraft mit Messungen nach der ballistischen Meßmethode verglichen. Es zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung der beiden Meßverfahren, die die eingangs durchgeführte Betrachtung bestätigt. Bei höheren Temperaturen aufgedampfte Schichten auf Glas- und Steinsalzunterlage zeigen keinen Unterschied in den beobachteten Koerzitivkräften. Als Steinsalzunterlage wurden Spaltstücke von 1 cm² und etwa 1 mm Dicke benutzt. Die Zunahme der Koerzitivkraft im Maximum bei etwa 100 Å Schichtdicke mit steigender Trägertemperatur ist auf die



a



b



c

Fig. 3 a—c. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (60000fach) von Eisenaufdampfschichten (200 Å) auf SiO Unterlage bei verschiedener Trägertemperatur. a 20° C, b 200° C und c 350° C. Auf NaCl-Unterlage ergibt sich dieselbe Kristallitgröße, über Kristallitorientierung s. Fig. 5

Eindomänenstruktur dieser Schichten zurückzuführen und hängt mit dem Anwachsen der Kristallitausdehnungen in Schichtebene zusammen, wie in einer früheren Veröffentlichung des Verfassers gezeigt wurde [2].

Um die Kristallitgröße dieser Schichten elektronenmikroskopisch zu erfassen, wurden Vergleichsschichten im selben Bedampfungsgang auf mit SiO-Schichten befilmte Objektträger hergestellt, da die Eisenschichten von der Glasunterlage nicht abzulösen waren. Die Ablösung gelang jedoch ohne Schwierigkeit von den NaCl-Flächen durch Ein-

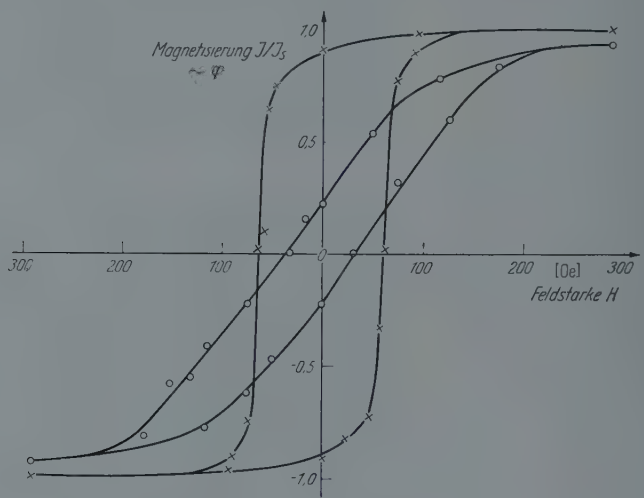


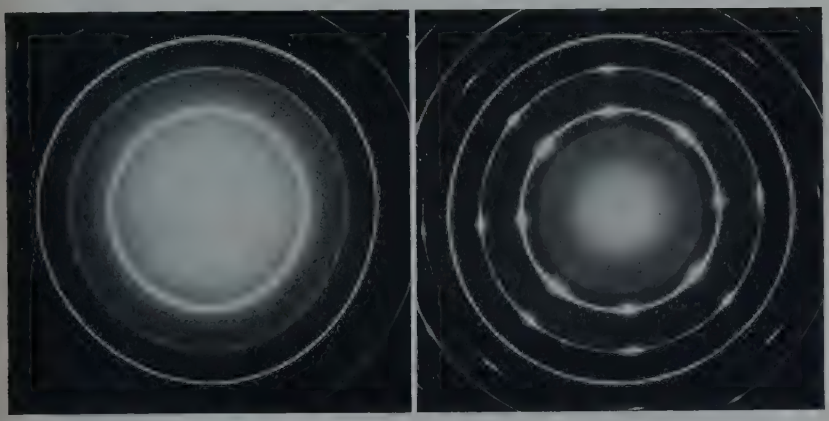
Fig. 4. Gemessene Magnetisierungskurve auf Glas (20° C) aufgedampfter Eisenschichten mit Hilfe des Faraday-Effektes. Schichtdicke: × 100 Å und ○ 40 Å

tauchen in Wasser. Fig. 3 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der auf SiO aufgedampften Schichten bei verschiedenen Trägertemperaturen.

Die hohen Koerzitivkräfte der kalt aufgedampften Schichten mit großer Schichtdicke sind auf innere Spannungen zurückzuführen. Die Messung mit Hilfe des Faraday-Effektes erlaubt Messungen an wesentlich geringeren Schichtdicken als es mit der ballistischen Methode möglich ist. Unterhalb 100 Å wird bereits eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung beobachtet. Neben der ebenfalls beobachteten Abnahme der Koerzitivkraft verändert sich in diesem Schichtdickenbereich die gesamte Form der Magnetisierungskurve, wie an einem Beispiel in Fig. 4 gezeigt werden soll. (Zur bequemeren Ausmessung der Magnetisierungskurve wurden bei der 40 Å-Schicht 3 Schichten übereinandergelegt.)

Die heiß (350° C) aufgedampften Schichten zeigen nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen auf SiO- und auf Steinsalzunterlage

die gleiche Kristallitausdehnung in Schichtebene von etwa 700 Å (Fig. 3 c). Durch diese Beobachtung wird bestätigt, daß die Koerzitivkraft bei Eindomänenstruktur nur von der Ausdehnung der Kristallite in Schichtebene abhängt [2], denn die auf Steinsalz aufgedampften Schichten zeigten bereits im Elektronenbeugungsdiagramm eine sichtbare Durchorientierung durch Epitaxie auf der Unterlage, während an den Schichten auf der SiO-Unterlage gleichmäßig belegte Debye-Scherrer-Ringe



a b

Fig. 5 a u. b. Elektronenbeugung an Eisenaufdampfschichten (200 Å) auf 350° C heißer Unterlage aus a SiO und b NaCl-Spaltfläche

beobachtet wurden (Fig. 5). Bei noch höheren Trägertemperaturen kann man zwar eine noch vollständigere Durchorientierung auf der Steinsalzunterlage beobachten (einkristallines Punktdiagramm), die Schichten sind dann aber im besonders interessierenden Schichtdickenbereich unterhalb 500 Å nicht mehr zusammenhängend (Inselbildung), so daß eine Untersuchung mit Hilfe des Faraday-Effektes keine zuverlässigen Werte liefert.

Neben einer statischen punktweisen Vermessung der Magnetisierungskurve wurden auch Versuche unternommen, mit einer Hochvakuumphotozelle (90 CV) und anschließender Verstärkung die Magnetisierungskurve direkt zu oszillographieren. Fig. 6 zeigt das Blockschaltbild der benutzten Anordnung. Für die Horizontalablenkung wurde eine dem Strom (50 Hz) durch die Helmholtz-Spulen und damit dem Feld proportionale Spannung an einem Ohmschen Widerstand abgegriffen und den Horizontalplatten zugeführt. Das Frequenzband des Photozellenverstärkers wurde oberhalb 1000 Hz beschnitten, um das Rauschsignal der Photozelle zu unterdrücken (Gesamtverstärkung 10^5 bis 10^6). Wie bei der statischen Anordnung [1] bildeten Polarisator- und Analysator-

richtung einen Winkel von 45°. Dem Verstärker wird über einen Kopplungskondensator nur die Wechselstromkomponente zugeführt, die direkt der Magnetisierung proportional ist. Die Phasenverschiebung der

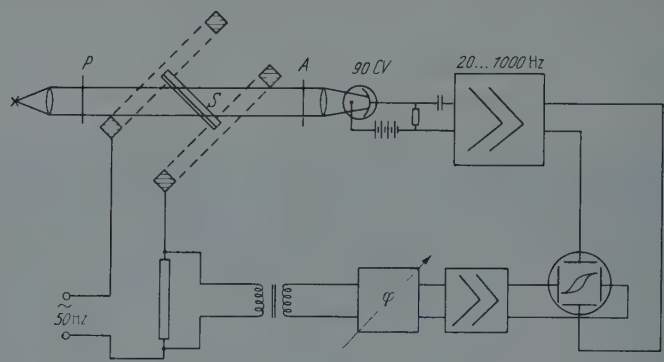
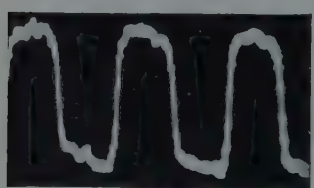
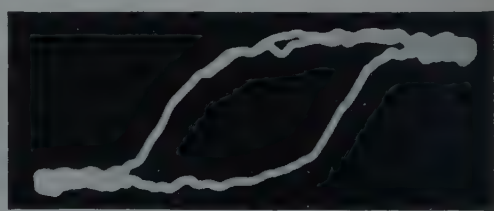


Fig. 6. Blockschaltbild zur Oszillographie der Magnetisierungskurve aufgedampfter Schichten mit Hilfe des Faraday-Effektes

Verstärker wurde durch einen variablen Phasenschieber im Horizontalkreis kompensiert. In Fig. 7 ist das Photozellensignal bei linearer Zeitablenkung und das Oszillogramm der Magnetisierungskurve von einer 100 Å dünnen Eisenschicht auf Glas (20° C) mit feldabhängiger Horizontalablenkung reproduziert.



a



b

Fig. 7 a u. b. Photozellensignal von einer 100 Å dünnen Eisenaufdampfschicht auf Glas (20° C) bei linearer Zeitablenkung, b Magnetisierungskurve mit feldabhängiger Horizontalablenkung. Maximales Feld 150 Oe bei 50 Hz

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Siemens-Elmiskop I durchgeführt, welches der Universität Münster von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

Literatur

[1] Reimer, L.: Z. Naturforsch. **11a**, 611 (1956). — [2] Reimer, L.: Z. Naturforsch. **11a**, 649 (1956).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 533—550 (1957)

Aus dem Institut für Struktur der Materie der Universität Marburg

Doppelte Coulomb-Anregung bei der Streuung von Kernen an Kernen

Von

W. ZICKENDRAHT

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. April 1957)

Beim Zusammenstoß zweier schwerer Kerne besteht die Möglichkeit einer gleichzeitigen Anregung beider Kerne über die elektrostatische Multipolwechselwirkung. Die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse wird im Anschluß an die Methode von ALDER und WINTHER für einfache Anregung ausgerechnet. Dabei ergeben sich Wirkungsquerschnitte bis zu 50 mb bei Energien von 100 MeV mittelschwerer Kerne.

1. Einleitung

Die Streuung zweier punktförmig geladener Teilchen aneinander wird bekanntlich durch die Rutherfordsche Streuformel beschrieben. Natürlich ist ein derartiger Stoß stets *elastisch*, d.h. vor und nach dem Stoß liegt die gleiche gesamte Translationsenergie vor.

Von diesem einfachen Verhalten tritt beim Zusammenstoß zweier Atomkerne zunächst insofern eine Abweichung auf, als die endliche Ausdehnung der Kerne eine Abweichung vom Coulomb-Feld der Punktladungen und damit auch von der Rutherfordschen Streuformel hervorruft. Diese Abweichungen können im Bereich rein elektrostatischer Effekte als die Wirkung verschieden hoher elektrischer Multipolmomente der Kerne behandelt werden.

Außer den so beschriebenen elastischen Stößen zweier Kerne können nun aber auch *unelastische* Stöße auftreten. Zu ihrer Behandlung ist eine Einbeziehung der inneren Freiheitsgrade der Kerne in die Theorie notwendig, und damit treten neben die bisher allein betrachtete elektrostatische Wechselwirkung die Einflüsse echter Kernkräfte. Nun weiß man aber seit einigen Jahren, daß sich ein ganzer Bereich von Erscheinungen abgrenzen läßt, in dem die Anregung der Kerne lediglich infolge der elektrostatischen Multipol-Wechselwirkung erfolgt. Die Herausschälung dieses Teilgebietes der „*Coulomb-Anregung*" ist möglich infolge der langen Reichweite der elektrischen Kräfte im Vergleich zu den kurzreichweitigen Kernkräften.

Derartige Prozesse der Coulomb-Anregung sind bisher stets nur in der Weise behandelt worden, daß ein punktförmig gedachtes geladenes

Teilchen (z.B. ein Proton) einen zusammengesetzten Kern beim Vorbeifliegen anregt [*1*], [*2*]. Die Anregungsenergie muß dabei ganz aus der kinetischen Energie des vorbeifliegenden Teilchens bestritten werden. Da in den letzten Jahren der Zusammenstoß von zwei zusammengesetzten Kernen langsam in den experimentell zugänglichen Bereich gerückt ist, entsteht die Frage, was bei einem derartigen Zusammenstoß innerhalb des durch den Begriff der Coulomb-Anregung gesteckten Rahmens an möglichen Prozessen eintreten kann. Führt man alle Überlegungen, wie dies für theoretische Betrachtungen meist geschieht, im Schwerpunktssystem aus, so sieht man zunächst die grundsätzliche Gleichberechtigung beider Kerne hinsichtlich einer möglichen Anregung. Solange dabei nur *ein* Kern angeregt wird, bietet sich zwar experimentell ein anderes Bild, theoretisch aber nichts wesentlich Neues; tritt jedoch eine *gleichzeitige Anregung beider Kerne* auf, so liegt ein Prozeß vor, der einer eigenen theoretischen Behandlung bedarf. Dieser Vorgang bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Wir versuchen bei der Behandlung dieses Problems zunächst so allgemein wie möglich vorzugehen, d.h. die Voraussetzung eines bestimmten Kernmodells zu vermeiden. Das ist bis zu einem gewissen Grade möglich: die Ursache liegt im Auftreten der Dipol- und Quadrupolwechselwirkung, die sich zum Teil auf empirisches Zahlenmaterial stützen läßt. Die Vernachlässigung höherer Multipole bedarf natürlich einer gewissen Rechtfertigung.

Erst am Ende der Arbeit wird für numerische Auswertungen das von BOHR und MOTTELSON [*3*] entwickelte Kernmodell benutzt.

2. Wechselwirkung der stoßenden Kerne

Wir beschränken uns entsprechend dem in der Einleitung Gesagten auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Kernen, lassen also sowohl die langreichweitige, aber dem Betrage nach kleine Wechselwirkung der magnetischen Momente als auch die kurzreichweitigen Kernkräfte außer acht.

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie können wir schreiben

$$V = \sum_{p_2} \sum_{p_1} \frac{e^2}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}_{p_1} + \mathfrak{r}_{p_2}|}; \tag{2.1}$$

dabei ist $\mathfrak{R}$ der vektorielle Schwerpunktsabstand beider Kerne, p_1 und p_2 Indices, welche die Protonen im ersten und zweiten Kern abzählen, und $\mathfrak{r}_{p_1}$ und $\mathfrak{r}_{p_2}$ ihre vom Schwerpunkt des betreffenden Kernes aus gerechneten Ortsvektoren.

Die Wechselwirkungsenergie (2.1) entwickelt man in eine Potenzreihe nach den Parametern r_{p_1}/R und r_{p_2}/R. Dabei treten die Winkel α_1

zwischen $\mathfrak{r}_{p_1}$ und $\mathfrak{R}$, α_2 zwischen $\mathfrak{r}_{p_2}$ und $\mathfrak{R}$ und α_{12} zwischen $\mathfrak{r}_{p_1}$ und $\mathfrak{r}_{p_2}$ auf. Für V erhält man dann

$$V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{n} H_{n,l-n}, \tag{2.2}$$

wobei

$$H_{n,l-n} = \frac{e^2}{R} \sum_{p_1} \sum_{p_2} \frac{c_{n,l-n}}{n!\,(l-n)!} \left(\frac{r_{p_1}}{R}\right)^n \left(\frac{r_{p_2}}{R}\right)^{l-n} \tag{2.3}$$

mit Koeffizienten

$$c_{n,l-n} = \frac{i^n}{i\left(\frac{r_{f_1}}{R}\right)^n} \frac{i^{l-n}}{i\left(\frac{r_{f_2}}{R}\right)^n} f\left(\frac{r_{p_1}}{R}, \frac{r_{p_2}}{R}\right)_{r_{p_1}/R = r_{p_2}/R = 0}, \tag{2.4}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} f\left(\frac{r_{p_1}}{R}, \frac{r_{p_2}}{R}\right) = \Big[1 + \left(\frac{r_{p_1}}{R}\right)^2 + \left(\frac{r_{p_2}}{R}\right)^2 - \\ - 2\frac{r_{p_1}}{R}\cos\alpha_1 - 2\frac{r_{p_2}}{R}\cos\alpha_2 + 2\frac{r_{p_1}}{R}\frac{r_{p_2}}{R}\cos\alpha_{12}\Big]^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

Auf diese Weise erhält man die in der Tabelle 1 mit ihrer physikalischen Bedeutung angegebenen Koeffizienten für die Glieder mit $n = 0$, 1 und 2.

Tabelle 1

n	$l-n$	l	Kern 1	Kern 2	
0	0	0	Punktladung	Punktladung	$c_{00} = 1$
	1	1	Punktladung	Dipol	$c_{01} = \cos\alpha_2$
	2	2	Punktladung	Quadrupol	$c_{02} = 2P_2(\cos\alpha_2) = 3\cos^2\alpha_2 - 1$
1	0	1	Dipol	Punktladung	$c_{10} = \cos\alpha_1$
	1	2	Dipol	Dipol	$c_{11} = 3\cos\alpha_1\cos\alpha_2 - \cos\alpha_{12}$
	2	3	Dipol	Quadrupol	$c_{12} = 15\cos\alpha_1\cos^2\alpha_2 - 6\cos\alpha_{12}\cos\alpha_2 - 3\cos\alpha_1$
2	0	2	Quadrupol	Punktladung	$c_{20} = 2P_2(\cos\alpha_1) = 3\cos^2\alpha_1 - 1$
	1	3	Quadrupol	Dipol	$c_{21} = 15\cos\alpha_2\cos^2\alpha_1 - 6\cos\alpha_{12}\cos\alpha_1 - 3\cos\alpha_2$
	2	4	Quadrupol	Quadrupol	$c_{22} = 105\cos^2\alpha_1\cos^2\alpha_2 - 15\cos^2\alpha_1 - 15\cos^2\alpha_2 - 60\cos\alpha_1\cos\alpha_2\cos\alpha_{12} + 6\cos^2\alpha_{12} + 3$

3. Lösungsverfahren

Eine quantenmechanische (unrelativistische) Behandlung des Zusammenstoßes der beiden Kerne erfordert die Lösung der folgenden Schrödinger-Gleichung:

$$(H_{\mathfrak{R}} + H_{q_1} + H_{q_2} + H_{\mathfrak{R}\,q_1 q_2})\,\Psi(\mathfrak{R}, q_1, q_2) = E \cdot \Psi(\mathfrak{R}, q_1, q_2). \tag{3.1}$$

Darin bedeutet $H_{\mathfrak{R}}$ den Hamilton-Operator der Relativbewegung der beiden Schwerpunkte in ihrem gegenseitigen Coulomb-Feld $Z_1 Z_2 e^2/R$, die Parameter q_1 und q_2 sind die inneren Koordinaten der beiden Kerne, deren innere Bewegung die Hamilton-Operatoren H_{q_1} und H_{q_2} besitzt;

schließlich ist $H_{\mathfrak{R}\,q_1 q_2}$ die nach Abzug des Coulomb-Feldes in (2.2) verbleibende Multipolwechselwirkung der beiden Kerne, von der wir folgende Entwicklungsglieder (bis einschließlich Quadrupolmomente) mitnehmen:

$$H_{\mathfrak{R}\,q_1 q_2} = H_{01} + H_{10} + H_{02} + H_{11} + H_{20} + H_{12} + H_{21} + H_{22}. \quad (3.2)$$

Solange man den Kopplungsterm (3.2) wegläßt, kann (3.1) durch Separation gelöst werden:

$$\Psi(\mathfrak{R}, q_1, q_2) = \varphi(\mathfrak{R})\,\chi_1(q_1)\,\chi_2(q_2);$$

dabei sind

$$H_{q_1}\chi_1 = E_1\chi_1; \qquad H_{q_2}\chi_2 = E_2\chi_2$$

die Schrödinger-Gleichungen für die (unabhängigen) inneren Bewegungen der beiden Kerne, und

$$H_{\mathfrak{R}}\,\varphi = (E - E_1 - E_2)\,\varphi$$

beschreibt ihre Relativbewegung so, als ob sie Punktladungen wären, führt also zur Rutherford-Formel. Irgendwelche Anregungen der Kerne können in dieser Näherung durch den Stoß *nicht* induziert werden.

Es liegt nahe, den Kopplungsterm (3.2) als Störungsenergie, ausgehend von den Lösungen φ, χ_1, χ_2 des ungestörten Problems einzuführen. Solche Störungsrechnungen haben ALDER und WINTHER [*1*] versucht. Verständlicherweise sind die Ergebnisse kompliziert und unübersichtlich und ihre numerische Auswertung nur mit Hilfe umfangreicher Rechnungen möglich. Es empfiehlt sich daher der Rückgriff auf ein einfaches Rechenverfahren, das nur einen unwesentlichen Verzicht an Genauigkeit bedeutet. Als ungeeignet dafür erweist sich die Bornsche Näherung, d.h. die Übernahme des Coulomb-Feldes $Z_1 Z_2 e^2/R$ in die Störungsenergie. Dagegen läßt sich die ebenfalls von ALDER und WINTHER [*2*] für die einfache Coulomb-Anregung verwendete halbklassische Näherung verwenden, bei der die Relativbewegung der beiden Kerne durch eine *klassische Hyperbelbahn* beschrieben wird. Diese Beschreibung wird möglich, wenn die Wellenlänge $\lambda = h/p$ des gestreuten Kerns klein gegen den kleinsten klassischen Abstand $R_{\min} = Z_1 Z_2 e^2/E$, wird:

$$\frac{R_{\min}}{\lambda} = \frac{2 Z_1 Z_2 e^2}{h v} \gg 1. \quad (3.3)$$

Eine weitere notwendige Voraussetzung für diese Behandlung des Problems ist außerdem, daß der Verlust an kinetischer Energie durch Umwandlung in Anregungsenergie der Kerne klein gegen die kinetische Energie der Relativbewegung der beiden Stoßpartner ist.

4. Ausführung des Störungsverfahrens

Die für die inelastische Streuung maßgebende Wechselwirkung der Multipolmomente der Kerne hängt von $\mathfrak{R}$ und von den inneren Koordi-

naten q_1 und q_2 der beiden Kerne ab. In der halbklassischen Näherung wird $\mathfrak{R}$ und damit die gesamte Wechselwirkung zeitabhängig. Zur Lösung des Problems muß man also eine Störungsrechnung für ein zeitabhängiges Potential $H(t)$ durchführen. Die Eigenfunktion des Systems besteht nun nur noch aus den Eigenfunktionen $\chi_n(q_1)$, $\chi_m(q_2)$ der beiden Kerne. Das System möge sich vor der Streuung in einem Zustand $\psi_0(q_1\, q_2) = \chi_1(q_1)\, \chi_2(q_2)$ befinden; d.h. Kern 1 befindet sich im Zustand $\chi_1(q_1)$, Kern 2 im Zustand $\chi_2(q_2)$. Im allgemeinen werden dies die Grundzustände sein. Durch das Störungspotential $H(t)$ werden auch andere Zustände angeregt, so daß die Eigenfunktion nun auch Terme $\chi_n(q_1)$ und $\chi_m(q_2)$ enthält:

$$\psi(q_1\, q_2\, t) = \chi_1(q_1)\, \chi_2(q_2) + \sum_{n,m} a_{nm}(t)\, \chi_n(q_1)\, \chi_m(q_2)\,. \tag{4.1}$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Zustandes $\chi_n(q_1)\, \chi_m(q_2)$ bis zum Zeitpunkt t ist $|a_{nm}(t)|^2$. Nach den bekannten Formeln der Störungsrechnung wird $a_{nm}(t)$ bei Berücksichtigung von Termen zweiter Ordnung:

$$a_{nm}(t) = a_{nm}^{(1)}(t) + a_{nm}^{(2)}(t) \tag{4.2}$$

mit

$$a_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \iiint_{-\infty}^{t} d\,q_1\, d\,q_2\, d\,t'\, \chi_n^*(q_1)\, \chi_m^*(q_2)\, H(q_1 q_2 t')\, \chi_1(q_1)\, \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{12nm}t'}\,;$$

$$a_{nm}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{rs} \iiint_{-\infty}^{t} d\,q_1\, d\,q_2\, d\,t' \Big\{ \chi_n^*(q_1)\, \chi_m^*(q_2)\, H(q_1 q_2 t')\, \chi_r(q_1)\, \chi_s(q_2) \times$$

$$\times\, e^{i\omega_{rsnm}t'} \iiint_{-\infty}^{t'} d\,q_1'\, d\,q_2'\, d\,t''\, \chi_r^*(q_1)\, \chi_s^*(q_2)\, H(q_1\, q_2\, t'')\, \chi_1(q_1)\, \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{12rs}t''} \Big\}$$

mit

$$\omega_{rsnm} = \frac{1}{\hbar}\,(E_n - E_r + E_m - E_s)\,.$$

Dabei sind n, r Zustände des Kerns 1, und m, s des Kerns 2. Die Größe $a_{nm}^{(1)}$ bedeutet direkte Übergänge zu den Endzuständen n, m der beiden Kerne; die Größe a_{nm}, welche die Summation über Zwischenzustände r, s enthält, beschreibt Übergänge zweiter Ordnung, bei denen das System vom Anfangszustand über einen Zwischenzustand in den Endzustand übergeht.

Der Störungsterm $H(q_1 q_2 t)$ ist (s. oben):

$$\left.\begin{aligned} H(q_1\, q_2\, t) &= H_1(q_1\, q_2\, t) + H_2(q_1\, q_2\, t) \\ \text{mit}\quad H_1(q_1\, q_2\, t) &= (H_{01} + H_{02} + H_{10} + H_{20}) \\ \text{und}\quad H_2(q_1\, q_2\, t) &= (H_{11} + H_{12} + H_{21} + H_{22})\,. \end{aligned}\right\} \tag{4.3}$$

Die einzelnen Summanden in $H_1(q_1 q_2 t)$ enthalten nur die inneren Koordinaten jeweils *eines* Kerns, d.h. sie entsprechen der Wechselwirkung des Coulomb-Potentials Ze/r des einen Kerns mit einem Multipolmoment des anderen. $a_{nm}^{(1)}(t)$ führt daher mit H_1 zu solchen Endzuständen, bei denen nur ein einzelner Kern angeregt ist. Die Betrachtung dieses Falles ist bereits in den Arbeiten von ALDER und WINTHER enthalten und wird deshalb im folgenden beiseite gelassen.

$H_2(t)$ enthält die Wechselwirkungen der Multipolmomente der Kerne, so daß man in $a_{nm}^{(1)}(t)$ mit $H_2(t)$ auch solche Terme erhält, die der Anregung beider Kerne entsprechen. Es können Drehimpulsänderungen $\Delta I \leq 2$ jedes Kerns auftreten.

In $a_{nm}^{(2)}(t)$ treten sowohl mit $H_2(t)$ als auch mit $H_1(t)$ Anregungen beider Kerne gleichzeitig auf. Die Terme in $H_2(t)$ entsprechen der Wechselwirkung zweier Multipolmomente und sind daher klein gegen die Wechselwirkungsterme in $H_1(t)$, die die Wechselwirkungsenergie eines Multipolmomentes mit dem Coulomb-Feld des anderen Kerns beschreiben. Das gleiche gilt dann auch für die zugeordneten $a_{nm}^{(2)}(t)$. Es genügt also, wenn man in $a_{nm}^{(2)}(t)$ nur $H_1(t)$ berücksichtigt. Daraus folgt unmittelbar, daß es nur zwei mögliche Zwischenzustände gibt:

1. Kern 1 angeregt, Kern 2 im Grundzustand,
2. Kern 1 im Grundzustand, Kern 2 angeregt.

Man erhält für $a_{nm}(t)$ unter Weglassung der Terme, welche der Anregung nur eines Kernes entsprechen:

$$\left.\begin{aligned}
a_{nm}(t) &= a_{nm}^{(1)}(t) + a_{nm}^{(2)}(t) \\
&= -\frac{i}{\hbar}\iiint\limits_{-\infty}^{t} dq_1\, dq_2\, dt\, \chi_n^*(q_1)\, \chi_m^*(q_2)\, H_2(q_1 q_2 t')\, \chi_1(q_1)\, \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{12nm}t'} - \\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2}\iint\limits_{-\infty}^{t} dq_2\, dt' \Big\{ \chi_m^*(q_2)\, [H_{01}(q_2 t') + H_{02}(q_2 t')]\, \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{2m}t'} \times \\
&\quad \times \iint\limits_{-\infty}^{t'} dq_1\, dt''\, \chi_n^*(q_1)\, [H_{10}(q_1 t'') + H_{20}(q_1 t'')]\, \chi_1(q_1)\, e^{i\omega_{1n}t''} \Big\} - \\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2}\iint\limits_{-\infty}^{t} dq_1\, dt' \Big\{ \chi_n(q_1)\, [H_{10}(q_1 t') + H_{20}(q_1 t')]\, \chi_2(q_1)\, e^{i\omega_{1n}t'} \times \\
&\quad \times \iint\limits_{-\infty}^{t'} dq_2\, dt''\, \chi_m^*(q_2)\, [H_{01}(q_2 t'') + H_{02}(q_2 t'')]\, \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{2m}t''} \Big\}.
\end{aligned}\right\} \quad (4.4)$$

Wie man sich leicht überzeugt, hat $a_{nm}^{(2)}(t)$ die Form

$$a_{nm}^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{t} G_1(t') \int_{-\infty}^{t'} G_2(t'')\, dt''\, dt' + \int_{-\infty}^{t} G_2(t') \int_{-\infty}^{t'} G_1(t'')\, dt''\, dt'.$$

Durch Differentiation nach t läßt sich zeigen, daß ein solcher Ausdruck in ein Produkt zerlegt werden kann:

$$a_{nm}^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{t} G_1(t')\, dt' \cdot \int_{-\infty}^{t} G_2(t'')\, dt''.$$

Für die gesuchte Größe $a_{nm}(\infty)$ erhält man damit als endgültige Form:

$$\left.\begin{aligned} a_{nm}(\infty) &= a_{nm}^{(1)}(\infty) + a_{nm}^{(2)}(\infty) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \iiint_{-\infty}^{+\infty} dq_1\, dq_2\, dt\, \chi_n^*(q_1)\, \chi_m^*(q_2)\, H_1(q_1 q_2 t)\, \chi_1(q_1)\, \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{12nm}t} - \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} dq_1\, dt\, \chi_n(q_1) \left[H_{10}(q_1 t) + H_{20}(q_1 t)\right] \chi_1(q_1)\, e^{i\omega_{1n}t} \times \\ &\quad \times \iint_{-\infty}^{+\infty} dq_2\, dt\, \chi_m^*(q_2) \left[H_{01}(q_2 t) + H_{02}(q_2 t)\right] \chi_2(q_2)\, e^{i\omega_{2m}t}. \end{aligned}\right\} \quad (4.5)$$

Die die inelastische Streuung hervorrufende Wechselwirkung der beiden Kerne nimmt mit der Entfernung wie $1/R^2$ oder stärker ab. Das rasche Abfallen mit größer werdendem R bewirkt, daß die Anregung der Kerne vor allem in der Umgebung des Scheitelpunktes der Hyperbel stattfindet, d.h. im Punkte der größten Annäherung der Kerne ($t = 0$). Um die Größenordnung von $a_{nm}^{(1)}$ und $a_{nm}^{(2)}$ zu vergleichen, führt man deshalb zweckmäßig eine Abschätzung mit zeitunabhängigem Potential durch, indem man in den Wechselwirkungsgliedern den Wert von R für $t = 0$, d.h. größte Annäherung einsetzt. Ergibt sich bei dieser Abschätzung für die beiden Terme eine wesentlich verschiedene Größenordnung, so kann man den kleineren der beiden Terme in der folgenden Rechnung vernachlässigen. Die Abschätzung ergibt, daß in allen interessierenden Fällen $a_{nm}^{(1)}(\infty)$ vernachlässigbar ist.

Zur Auswertung von $a_{nm}(\infty)$ entwickelt man die Wechselwirkungsterme H in bekannter Weise nach allgemeinen Kugelfunktionen in den

Polarwinkeln der Protonen und des Vektors $\mathfrak{R}$. Bezüglich des zugehörigen Kerndrehimpulses erfüllen die allgemeinen Kugelfunktionen in den Polarwinkeln der Protonen $Y_{\lambda\mu}(\vartheta_p\, \varphi_p)$ die bei RACAH [4] angegebenen Vertauschungsrelationen. Man kann daher die dort abgeleiteten Formeln für die Matrixelemente solcher Operatoren verwenden. Zur Festlegung der einzelnen Kernzustände dienen wie üblich die Drehimpulsquantenzahlen I und M. $I_1'\, M_1'$ und $I_2'\, M_2'$ bezeichnen die Anfangszustände, $I_1\, M_1$ und $I_2\, M_2$ die Endzustände. Man erhält dann für die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Kerne vor der Streuung in Zuständen mit den Drehimpulsen I_1' und I_2' und nach der Streuung in Zuständen mit I_1 und I_2 sind, nach einer etwas umständlichen Rechnung:

$$\left.\begin{aligned}
P &= \sum_{\substack{M_1,\, M_2\\ M_1',\, M_2'}} \left| a(I_1 M_1 I_2 M_2,\, I_1' M_1' I_2' M_2') \right|^2 \frac{1}{2I_1'+1}\,\frac{1}{2I_2'+1} \\
&= 16\pi^2 \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{\hbar^4\, a^4\, v^4} \cdot \left\{ \frac{1}{18} B_{e2}(1)\left[S_1(\varepsilon\xi_2)^2 + S_{-1}(\varepsilon\xi_2)^2\right] + \frac{1}{100}\frac{B_{e2}(2)}{a^2} \times \right. \\
&\qquad \left. \times \left[S_2(\varepsilon\xi_2)^2 + S_0(\varepsilon\xi_2)^2 + S_{-2}(\varepsilon\xi_2)^2\right] \right\} \times \\
&\qquad \times \left\{ \frac{1}{18} B_{e1}(1)\left[S_1(\varepsilon\xi_1)^2 + S_{-1}(\varepsilon\xi_1)^2\right] + \frac{1}{100}\frac{B_{e1}(2)}{a^2} \times \right. \\
&\qquad \left. \times \left[S_2(\varepsilon\xi_1)^2 + S_0(\varepsilon\xi_1)^2 + S_{-2}(\varepsilon\xi_1)^2\right] \right\}
\end{aligned}\right\} \tag{4.6}$$

mit $a = \dfrac{Z_1 Z_2 e^2}{m v^2}$. Hierin ist v die Relativgeschwindigkeit der beiden Kerne für $t = -\infty$. Die $B_e(\lambda)$ sind die reduzierten Übergangswahrscheinlichkeiten, die als Integrale über die inneren Freiheitsgrade der beiden Kerne von BOHR und MOTTELSON [3] (S. 101 f.) eingeführt wurden. Die Zahl in der Klammer bezeichnet die Multipolordnung, der Index den Kern. In diesen Koeffizienten sind alle vom Modell abhängigen Eigenschaften der Theorie zusammengezogen; die Verwendung des Bohrschen Modells drückt sich darin aus, daß wir weiter unten die speziellen Ausdrücke dieses Modells dafür einsetzen. S_1, S_{-1}; S_2, S_0, S_{-2} sind die von $-\infty$ bis $+\infty$ laufenden Integrale über die Zeit. Sie hängen ab von der Exzentrizität ε der Bahnhyperbel und einem Parameter ξ:

$$\xi = \frac{\Delta E}{E}\,\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\hbar v}. \tag{4.7}$$

Hier bedeutet E die im Schwerpunktssystem gemessene Translationsenergie der Kerne gegeneinander, ΔE die Anregungsenergie des zugehörigen Kerns.

Die Hyperbel $\mathfrak{R}(t)$ läßt sich nicht explizit als Funktion der Zeit darstellen. Man wählt daher zur Integration einen Parameter w mit

$$\left.\begin{aligned} t &= \frac{a}{v}(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w + w)\,, \\ x &= a\,(\mathfrak{Cos}\,w + \varepsilon)\,, \\ y &= a\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\,\mathfrak{Sin}\,w\,, \\ z &= 0\,, \\ R &= |\mathfrak{R}| = \sqrt{x^2 + y^2} = a(\varepsilon\,\mathfrak{Cos}\,w + 1)\,. \end{aligned}\right\} \tag{4.8}$$

Die Integrale S lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} S_{\pm 2}(\varepsilon\xi) &= \sqrt{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w + w)} \frac{(\mathfrak{Cos}\,w + \varepsilon \mp i\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\,\mathfrak{Sin}\,w)^2}{(\varepsilon\,\mathfrak{Cos}\,w + 1)^4}\,dw \\ S_{\pm 1}(\varepsilon\xi) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w + w)} \frac{(\mathfrak{Cos}\,w + \varepsilon \mp i\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\,\mathfrak{Sin}\,w)}{(\varepsilon\,\mathfrak{Cos}\,w + 1)^2}\,dw \\ S_0 &= -\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi(\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,w + w)} \frac{1}{(\varepsilon\,\mathfrak{Cos}\,w + 1)^2}\,dw\,. \end{aligned}\right\} \tag{4.9}$$

5. Berechnung der Integrale über die Zeit

Die Integrale S sind nicht geschlossen lösbar. Sie wurden zum Teil von Alder und Winther numerisch berechnet. Man kann jedoch eine gute Näherungslösung angeben, wenn man beachtet, daß sich der Prozeß der inelastischen Streuung vor allem in der Umgebung von $t = 0$, d.h. in der Umgebung des Scheitelpunktes der Hyperbel abspielt. Die Beiträge zum Integral für größere t sind sehr gering, da der Wert des Integranden mit größer werdendem R sehr rasch abnimmt. Man kann daher die Bahnhyperbel durch deren Schmiegungsparabel ersetzen und erhält dann ein Integral, das sich genähert lösen läßt. Der Fehler dieser Näherung ist gering, da die Umgebung von $t = 0$ richtig wiedergegeben wird und sich erst für größere t und damit für große Abstände der Stoßpartner Abweichungen ergeben. Die Schmiegungsparabel erhält man, indem man $\mathfrak{R}(w)$ und $t(w)$ in eine Reihe nach w bis zu den quadratischen Gliedern entwickelt:

$$\left.\begin{aligned} t &= \frac{a}{v}(\varepsilon + 1)\,w \\ x &= a\left(\varepsilon + 1 + \frac{w^2}{2}\right) \\ y &= a\sqrt{\varepsilon^2 - 1}\,w \\ R &= a\left(\varepsilon + 1 + \varepsilon\frac{w^2}{2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{5.1}$$

Eliminiert man w, so erhält man die Parameterdarstellung Parabel in t:

$$\left.\begin{aligned} x &= a\left\{\frac{1}{2}\frac{v^2}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}t^2+\varepsilon+1\right\} \\ y &= v\sqrt{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}}\,t \\ R &= \left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\}$$

Eliminiert man auch noch t, so erhält man die Gleichung der Schmiegungsparabel:

$$2\left(\frac{x}{a}-\varepsilon\right)-\frac{y^2}{a^2}\frac{1}{\varepsilon^2-1}=2. \tag{5.3}$$

Die Gleichung der Bahnhyperbel lautet:

$$\left(\frac{x}{a}-\varepsilon\right)^2-\frac{y^2}{a^2}\frac{1}{\varepsilon^2-1}=1. \tag{5.4}$$

Der Scheitelpunkt ist $x=a(\varepsilon+1)$, $y=0$.

Die Integrale werden in dieser Näherung:

$$\left.\begin{aligned} S_{\pm 2}(\varepsilon\xi) &= a^2 v\sqrt{\frac{3}{2}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\frac{\left\{a\left(\frac{1}{2}\frac{v^2}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}t^2+\varepsilon+1\right)\pm iv\sqrt{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}}\,t\right\}^2}{\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}^{\frac{5}{2}}}\,dt \\ S_0(\varepsilon\xi) &= a^2 v\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\frac{1}{\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}^{\frac{3}{2}}}\,dt \\ S_{\pm 1}(\varepsilon\xi) &= a v\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\frac{a\left(\frac{1}{2}\frac{v^2}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}t^2+\varepsilon+1\right)\pm iv\sqrt{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}}\,t}{\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}^{\frac{3}{2}}}\,dt. \end{aligned}\right\}$$

Eine weitere geringfügige Näherung gestattet für die folgende Rechnung eine wesentliche Vereinfachung. Wir setzen:

$$\begin{aligned} &\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}^{\frac{1}{2}} \\ &\qquad = \frac{1}{2}\frac{v^2}{a}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}\alpha t^2+(\varepsilon+1)a. \end{aligned}$$

Dies würde genau mit dem Hauptwert der Wurzel übereinstimmen, wenn α eine von 1 bis ε variierende Funktion von t wäre. Die Beschränkung auf den Hauptwert der Wurzel gestattet in der Folge einfache Deformationen des Integrationsweges in der komplexen t-Ebene; die (genäherte) Ersetzung der Funktion $\alpha(t)$ durch eine Konstante erleichtert entscheidend die Berechnung der Integrale:

$$
\left.
\begin{aligned}
S_{\pm 2}(\varepsilon\xi) &= a^2 v \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \frac{\left\{a\left(\frac{1}{2}\frac{v^2}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}t^2+\varepsilon+1\right)\pm iv\sqrt{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}}\,t\right\}^2}{\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}^2}\times \\
&\quad\times\frac{1}{\left\{\frac{1}{2}\frac{v^2}{a}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}\alpha t^2+(\varepsilon+1)a\right\}}\,dt \\
S_0(\varepsilon\xi) &= a^2 v \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \frac{1}{\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}}\times \\
&\quad\times\frac{1}{\left\{\frac{1}{2}\frac{v^2}{a}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}\alpha t^2+(\varepsilon+1)a\right\}}\,dt \\
S_{\pm 1}(\varepsilon\xi) &= a v \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \frac{a\left(\frac{1}{2}\frac{v^2}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}t^2+\varepsilon+1\right)\pm iv\sqrt{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}}\,t}{\left\{\frac{1}{4}\frac{v^4}{a^2}\frac{1}{(\varepsilon+1)^4}t^4+\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}v^2t^2+(\varepsilon+1)^2a^2\right\}}\times \\
&\quad\times\frac{1}{\left\{\frac{1}{2}\frac{v^2}{a}\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}\alpha t^2+(\varepsilon+1)a\right\}}\,dt.
\end{aligned}
\right\}\quad(5.6)
$$

Eine gewisse Freiheit liegt noch in der Wahl des Faktors α. Setzt man ihn gleich 1, so ergibt sich für das Integral ein zu großer Wert, für $\alpha=\varepsilon$ ein zu kleiner. Auf diese Weise kann man für das Endergebnis eine obere und eine untere Grenze angeben.

Die Lösung der Integrale (5.6) erfolgt nun durch Verschieben des Integrationsweges in der komplexen Ebene. Man setzt $t=\tau+i\sigma$ und verlegt den Integrationsweg wegen des Faktors $e^{i\omega t}$ in der positiv-imaginären komplexen Halbebene. Für $\sqrt{\tau^2+\sigma^2}=|t|\to\infty$ geht der Wert des Integranden stärker als $1/|t|$ gegen Null. Als Wert des Integrales ergibt sich demzufolge die Summe der Residuen in der positiven Halbebene. Diese liegen auf der positiv imaginären Achse bei

$$
\begin{aligned}
t_{1,2} &= i\,\frac{a}{v}\sqrt{2(\varepsilon+1)^3}\sqrt{\varepsilon\mp\sqrt{\varepsilon^2-1}} \\
t_3 &= i\,\frac{a}{v}\sqrt{2(\varepsilon+1)^3}\sqrt{\frac{1}{\alpha}}\,.
\end{aligned}
$$

So erhält man:

$$
\begin{aligned}
S_{\pm 2} &= \pi\sqrt{6}\,e^{-\xi(\varepsilon+1)(\varepsilon+1\pm\sqrt{\varepsilon^2-1})}\cdot\frac{1}{(\varepsilon+1)^2}\,\frac{1}{1-\alpha(\varepsilon\pm\sqrt{\varepsilon^2-1})}\times \\
&\quad\times\left\{\xi(\varepsilon+1)+\frac{1}{\varepsilon+1}\,\frac{1}{1-\alpha(\varepsilon\pm\sqrt{\varepsilon^2-1})}\left(1-4\alpha\varepsilon-3\alpha+4\alpha\frac{\sqrt{\varepsilon+1}}{\sqrt{\varepsilon+1}\pm\sqrt{\varepsilon-1}}\right)\right\}+ \\
&\quad+\sqrt{\frac{1}{\alpha}}\,\pi\sqrt{3}\;e^{-\xi(\varepsilon+1)\sqrt{2(\varepsilon+1)}}\sqrt{\frac{1}{\alpha}}\,\frac{\sqrt{\varepsilon+1}}{(\varepsilon+1)^2}\left\{\frac{\frac{1}{\alpha}-1\pm\sqrt{\frac{1}{\alpha}}\sqrt{2(\varepsilon-1)}}{\frac{1}{\alpha^2}-2\varepsilon\frac{1}{\alpha}+1}\right\}^2,
\end{aligned}
$$

$$S_0 = -\frac{\pi}{2} e^{-\xi(\varepsilon+1)\sqrt{\varepsilon+1}(\sqrt{\varepsilon+1}+\sqrt{\varepsilon-1})} \frac{1}{(\varepsilon+1)^2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon-1}} \times$$

$$\times\left(\sqrt{\varepsilon+1}-\sqrt{\varepsilon-1}\right) \frac{1}{1-\alpha(\varepsilon+\sqrt{\varepsilon^2-1})} + \frac{\pi}{2} e^{-\xi(\varepsilon+1)\sqrt{\varepsilon+1}(\sqrt{\varepsilon+1}-\sqrt{\varepsilon-1})} \times$$

$$\times \frac{1}{(\varepsilon+1)^2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon-1}} \left(\sqrt{\varepsilon+1}+\sqrt{\varepsilon-1}\right) \frac{1}{1-\alpha(\varepsilon-\sqrt{\varepsilon^2-1})} +$$

$$+\pi\sqrt{\frac{2}{\alpha}}\, e^{-\xi(\varepsilon+1)\sqrt{2(\varepsilon+1)}\sqrt{\frac{1}{\alpha}}} \frac{1}{\varepsilon+1} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon+1}} \frac{1}{\frac{1}{\alpha^2}-2\varepsilon\frac{1}{\alpha}+1},$$

$$S_{\pm 1} = \pm\pi\, e^{-\xi(\varepsilon+1)\sqrt{\varepsilon+1}(\sqrt{\varepsilon+1}\pm\sqrt{\varepsilon-1})} \frac{1}{\varepsilon+1} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon-1}} \left(\sqrt{\varepsilon+1}\mp\sqrt{\varepsilon-1}\right) -$$

$$-\pi\sqrt{\frac{2}{\alpha}}\, e^{-\xi(\varepsilon+1)\sqrt{2(\varepsilon+1)}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon+1}} \frac{\frac{1}{\alpha}-1\mp\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\sqrt{2(\varepsilon-1)}}{\frac{1}{\alpha^2}-2\varepsilon\frac{1}{\alpha}+1}.$$

Diese Ausdrücke bleiben trotz des im Nenner auftretenden $\varepsilon - 1$ auch bei $\varepsilon = 1$ endlich, da sich bei Potenzreihenentwicklung an der Stelle $\varepsilon = 1$ die divergierenden Terme wegheben.

6. Differentieller und gesamter Streuquerschnitt

Die der Rechnung zugrunde liegende Näherung besagt, daß sich der gestreute Kern auf einer Hyperbel bewegt (im Schwerpunktssystem). Das ist die Bahnkurve einer durch ein Coulomb-Feld gestreuten Punktladung. Die Abweichungen von dieser Bahnkurve infolge inelastischer Streuung wurden außerdem als klein vernachlässigt. In dieser Näherung wird demzufolge die Streuverteilung der elastisch und inelastisch gestreuten Kerne zusammen durch die Rutherfordsche Streuformel wiedergegeben:

$$d\sigma = \left\{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right\}^2 \frac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}}\, d\Omega. \tag{6.1}$$

ϑ ist der Winkel, um den das Teilchen nach der Streuung von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt wurde. Da die Integrale S in Abhängigkeit von der Exzentrizität ε berechnet wurden, ersetzt man zweckmäßig auch in der Rutherfordschen Streuformel ϑ durch ε:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sin\frac{\vartheta}{2}},$$

mithin

$$d\sigma = 8\pi\left\{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right\}^2 \varepsilon\, d\varepsilon. \tag{6.2}$$

Den differentiellen Wirkungsquerschnitt erhält man hieraus, indem man mit der Wahrscheinlichkeit $P(\varepsilon)$ multipliziert, daß Kerne mit der

Bahnhyperbel der Exzentrizität ε (im Schwerpunktssystem) gleichzeitig angeregt werden:

$$d\sigma_{\text{inel}} = 8\pi \left\{ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right\}^2 P(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon. \tag{6.3}$$

Den gesamten Wirkungsquerschnitt erhält man, indem man über ε von 1 bis ∞ integriert:

$$\sigma_{\text{inel}} = 8\pi \left\{ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right\}^2 \int_1^\infty P(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon. \tag{6.4}$$

7. Numerische Beispiele

Die Anregungswahrscheinlichkeit $P(\varepsilon \xi_1 \xi_2)$ beträgt nach (4.6)

$$\left.\begin{aligned} P(\varepsilon\xi_1\xi_2) = 16\pi^2 \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{a^4 \hbar^4 v^4} \Big\{ & \frac{1}{18} B_{e2}(1) \left[S_1^2(\varepsilon\xi_2) + S_{-1}^2(\varepsilon\xi_2)\right] + \\ & + \frac{B_{e2}(2)}{100 a^2} \left[S_2^2(\varepsilon\xi_2) + S_0^2(\varepsilon\xi_2) + S_{-2}^2(\varepsilon\xi_2)\right] \Big\} \times \\ & \times \Big\{ \frac{1}{18} B_{e1}(1) \left[S_1^2(\varepsilon\xi_1) + S_{-1}^2(\varepsilon\xi_1)\right] + \\ & + \frac{B_{e1}(2)}{100 a^2} \left[S_2^2(\varepsilon\xi_1) + S_0^2(\varepsilon\xi_1) + S_{-2}^2(\varepsilon\xi_1)\right] \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{7.1}$$

Zur numerischen Auswertung ist die Berechnung der Hilfsfunktionen

$$\left.\begin{aligned} f_1(\varepsilon\xi) &= \frac{1}{\pi^2} \left[S_1^2(\varepsilon\xi) + S_{-1}^2(\varepsilon\xi)\right] \\ f_2(\varepsilon\xi) &= \frac{2}{3\pi^2} \left[S_2^2(\varepsilon\xi) + S_0^2(\varepsilon\xi) + S_{-2}^2(\varepsilon\xi)\right] \end{aligned}\right\} \tag{7.2}$$

notwendig. [Die Abspaltung der Faktoren $1/\pi^2$ und $2/(3\pi^2)$ ist für die numerische Berechnung zweckmäßig.] In den Fig. 1 und 2 sind die Kurven $f_1(\varepsilon\,\xi)$ und $f_2(\varepsilon\,\xi)$ mit ε als Parameter gezeichnet. Daraus lassen sich die Kurven $f_1(\varepsilon\,\xi)$ und $f_2(\varepsilon\,\xi)$ mit ξ als Parameter entnehmen.

Der Gesamtwirkungsquerschnitt ist nach Gl. (6.4):

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{\text{inel}} = \frac{2\pi^3 Z_1^4 Z_2^4 e^8}{\hbar^4 a^4 v^4 E^2} \Big\{ & \frac{1}{81} B_{e2}(1)\, B_{e1}(1) \int_1^\infty f_1(\varepsilon\xi_1)\, f_1(\varepsilon\xi_2)\, \varepsilon\, d\varepsilon + \\ & + \frac{1}{450} B_{e2}(1)\, B_{e1}(2) \int_1^\infty f_1(\varepsilon\xi_2)\, f_2(\varepsilon\xi_1)\, \varepsilon\, d\varepsilon + \\ & + \frac{1}{450} B_{e2}(2)\, B_{e1}(1) \int_1^\infty f_2(\varepsilon\xi_2)\, f_1(\varepsilon\xi_1)\, \varepsilon\, d\varepsilon + \\ & + \frac{1}{2500} B_{e2}(2)\, B_{e1}(2) \int_1^\infty f_2(\varepsilon\xi_2)\, f_2(\varepsilon\xi_1)\, \varepsilon\, d\varepsilon \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{7.3}$$

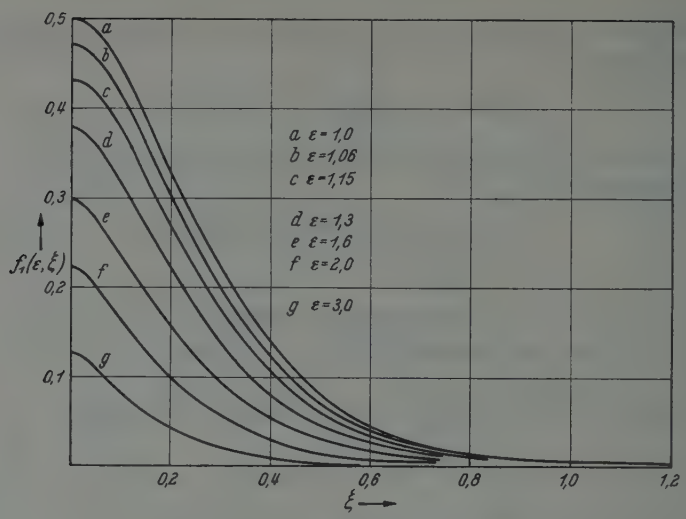


Fig. 1

Diese letzten Integrale über ε lassen sich graphisch bestimmen. Man entnimmt aus den Fig. 1 und 2 die Kurven $f_1(\varepsilon\,\xi_2)$ $f_1(\varepsilon\,\xi_1)$ usw., deren graphische Integration sich leicht ausführen läßt.

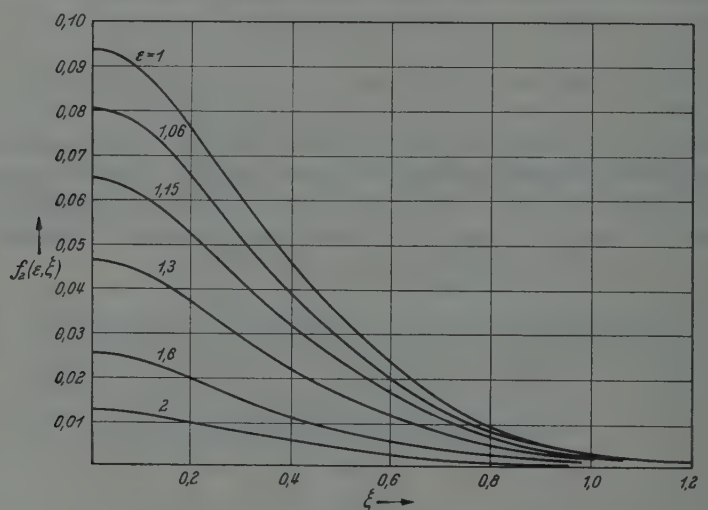


Fig. 2

Bei den numerischen Beispielen beschränken wir uns auf die Anregung von Rotationszuständen, für die die $B_e(1)$ identisch verschwinden. Sie haben für die schweren Kerne besonders geringe Anregungsenergien

und liefern daher meßbare Wirkungsquerschnitte bei den heute erreichbaren Energien. Es können für ungerade Kerne Übergänge mit $I_1 = I_0 + 1$ und $I_1 = I_0 + 2$ auftreten. Alle Übergänge, auch die mit $I_1 = I_0 + 1$, sind Quadrupolübergänge. Man erhält nach BOHR und MOTTELSON für $I_1 = I_0 + 2$:

$$B_e(2) = \frac{15}{32\pi} e^2 Q_0^2 \frac{(I_0 - K + 2)(I_0 - K + 1)(I_0 + K + 2)(I_0 + K + 1)}{(2I_0 + 1)(2I_0 + 3)(I_0 + 1)(I_0 + 2)} \tag{7.4a}$$

und für $I_1 = I_0 + 1$

$$B_e(2) = \frac{15}{16\pi} e^2 Q_0^2 \frac{K^2 (I_0 - K + 1)(I_0 + K + 1)}{I_0 (I_0 + 1)(I_0 + 2)(2I_0 + 1)}. \tag{7.4b}$$

Für gerade-gerade Kerne ist $K = 0$, also nach (7.4a):

$$B_e(2) = \frac{15}{32\pi} e^2 Q_0^2 \frac{(I_0 + 1)(I_0 + 2)}{(2I_0 + 1)(2I_0 + 3)}. \tag{7.5}$$

Wenn die Kerne sich vor der Streuung im Grundzustand befinden, was im allgemeinen der Fall ist, so ist $I_0 = 0$, also

$$B_e(2) = \frac{5}{16\pi} e^2 Q_0^2. \tag{7.6}$$

Für die numerischen Beispiele wurden gerade-gerade Kerne gewählt, da für die meisten ungeraden Kerne nicht bekannt ist, ob es sich bei den angeregten Zuständen um Rotationszustände handelt.

In Fig. 3 (Kurve *b*) ist die Winkelverteilung gestreuter Kerne im Schwerpunktssystem bei gleichzeitiger Anregung des gestreuten und des streuenden Kerns gezeichnet. Diese Kurve gilt nur für unterscheidbare Teilchen. Für $\vartheta = \pi$ erreichen die Kerne die kleinste Entfernung voneinander (zentraler Stoß). Damit wird auch der Wirkungsquerschnitt für den doppelten Anregungsprozeß an dieser Stelle ein Maximum.

Die Ununterscheidbarkeit zweier gleichartiger Teilchen führt bekanntlich dazu, daß zu dem Ausdruck $\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$ in der Rutherfordschen Streuformel noch ein Term mit $\frac{1}{\cos^4 \frac{\vartheta}{2}}$ (Darwin-Term) und ein Interferenzterm hinzutritt. Für den in der vorliegenden Arbeit allein vorkommenden Fall, daß $\frac{Z^2 e^2}{\hbar v} \gg 1$ ist, kann der außerordentlich rasch mit dem Winkel ϑ oszillierende Interferenzterm aber vernachlässigt werden. Daher ergibt sich aus der Rutherford-Formel für ununterscheidbare Kerne ein inelastischer Wirkungsquerschnitt (im Schwerpunktssystem):

$$d\sigma_{\text{inel}} = \left\{\frac{Z^2 e^2}{m v^2}\right\}^2 \left\{\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}} P\left(\frac{1}{\sin \frac{\vartheta}{2}}\right) + \frac{1}{\cos^4 \frac{\vartheta}{2}} P\left(\frac{1}{\cos \frac{\vartheta}{2}}\right)\right\} d\Omega.$$

P ist die durch Gl. (7.1) gegebene Anregungswahrscheinlichkeit.

Kurve a der Fig. 3 gibt die Winkelverteilung für nicht unterscheidbare Kerne wieder. Die Ununterscheidbarkeit führt zu einem Maximum für $\vartheta = \pi/2$ im Schwerpunktssystem.

Wie weit die Kurven experimentell schon verwertbar sind, ist schwer zu übersehen, da die Winkelverteilung bei der Kleinheit der Wirkungsquerschnitte vermutlich heute noch nicht meßbar ist.

Der Gesamtwirkungsquerschnitt wird für den betrachteten Spezialfall der gleichzeitigen Anregung über die Quadrupolwechselwirkung:

$$\sigma = \frac{9}{51\,200}\,\pi^5 \frac{Z_1^4 Z_2^4 Q_{01}^4 Q_{02}^4 e^8}{\hbar^4 a^4 v^4 E^2} \int_1^\infty f_2(\varepsilon\,\xi_1)\, f_2(\varepsilon\,\xi_2)\, \varepsilon\, d\varepsilon\,. \tag{7.7}$$

Diese Größe haben wir für einige Beispiele mit den Kernen ${}_{64}\mathrm{Gd}^{158}$, ${}_{72}\mathrm{Hf}^{177}$, ${}_{90}\mathrm{Th}^{230}$ berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Anregungsenergien sind experimentell festgelegte Werte. Die Quadrupolmomente für gerade-gerade Kerne entnimmt man aus den spektroskopisch gemessenen Quadrupolmomenten Q_s benachbarter ungerader Kerne nach der Formel

$$Q_s = \frac{3K^2 - I(I+1)}{(I+1)(2I+3)}\, Q_0\,.$$

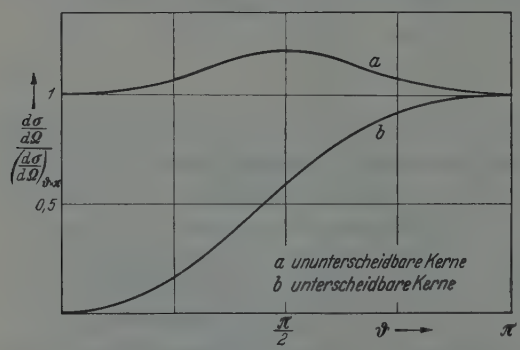


Fig. 3. Differentieller Wirkungsquerschnitt für doppelte Anregung

Das ist deshalb möglich, weil es sich bei den Berechnungen durchweg um Kerne handelt, die viele Nukleonen außerhalb abgeschlossener Schalen haben. Die Abweichung von der Kugelsymmetrie ist dann nämlich für benachbarte Kerne etwa die gleiche.

Tabelle 2. *Wirkungsquerschnitte für gleichzeitige Anregung von Rotationszuständen in streuendem* (2) *und gestreutem* (1) *Kern*

Kern (1)	Kern (2)	ΔE_1	ΔE_2	Q_1	Q_2	$m_1 v^2/2$	E	ξ_1	ξ_2	σ
		[MeV]		[barn]		[MeV]	[MeV]			[Millibarn]
Th	Th	0,05		12,6		100	50	0,96		2,7
Hf	Th	0,089	0,05	9	12,6	100	56, 65	1,06	0,599	10
Gd	Th	0,079	0,05	7	12,6	100	59, 28	0,86	0,482	50
Hf	Hf	0,089		9		100	50	0,965		2,3
Gd	Hf	0,079	0,089	7	9	100	52, 69	0,68	0,769	20
Gd	Gd	0,079		7		100	50	0,638		30
Gd	Gd	0,079		7		86	43	0,8		4

Die für die Rechnungen gewählten Energien sind heute sicher schon mit mehrfach ionisierten Atomen erreichbar. Die Zusammenstellung in der Tabelle zeigt, daß man durchaus meßbare Wirkungsquerschnitte erhält. Wie empfindlich der Prozeß gegen Änderungen der Energie E

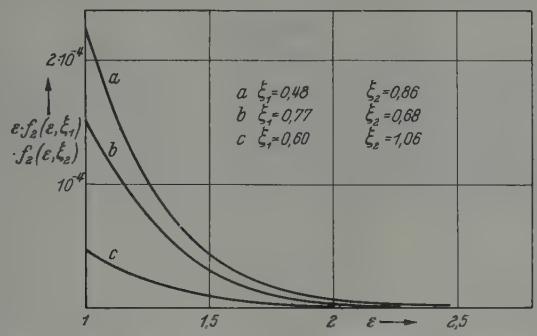


Fig. 4. Funktion $\varepsilon f_2(\varepsilon\xi_1)\, f_2(\varepsilon\xi_2)$ für die drei numerischen Beispiele unterscheidbarer Kerne

ist, zeigen die beiden Beispiele für die Streuung von Gd an Gd: Eine Änderung der Energie E um 14% bedeutet für den Wirkungsquerschnitt eine Änderung um fast einen Faktor 10.

Für die drei Beispiele unterscheidbarer Kerne sind die Kurven $f_2(\varepsilon\,\xi_1)\, f_2(\varepsilon\,\xi_2)\cdot\varepsilon$ in Fig. 4 gezeichnet. Sie stellen im Grunde nichts

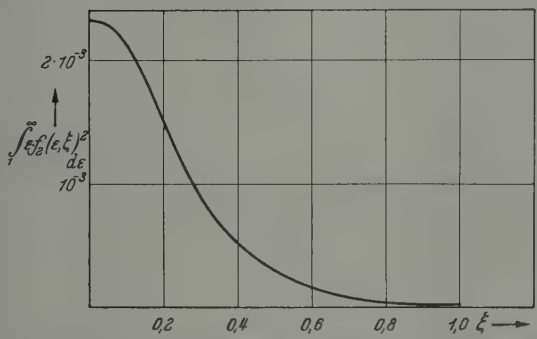


Fig. 5. Abhängigkeit des inelastischen Wirkungsquerschnittes ununterscheidbarer Kerne von ξ

anderes dar als die Winkelverteilung als Funktion von ε an Stelle von ϑ. Die günstige Form der Kurven gestattet eine recht genaue graphische Integration.

Für die Streuung ununterscheidbarer Teilchen wurde die Funktion $h(\xi) = \int_1^\infty f_2(\varepsilon\,\xi)^2\,\varepsilon\,d\varepsilon$ in Fig. 5 gezeichnet. Sie veranschaulicht die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes (bis auf einen Faktor) von der Anregungsenergie ΔE.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor S. FLÜGGE, danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich meinen Dank für ein Stipendium ausdrücken.

Literatur

[*1*] ALDER, K., u. W. WINTHER: On the exact Evaluation of the Coulomb Excitation. Dan. Mat.-Fys. Medd. **29**, 19 (1955). — [*2*] ALDER, K., and W. WINTHER: The Theory of Coulomb Excitation of Nuclei. Phys. Rev. **91**, 1578 (1953). — [*3*] BOHR, A., u. B. R. MOTTELSON: Collective and Individual-Particle Aspects of Nuclear Structure. Dan. Mat.-Fys. Medd. **27**, 16 (1953). — [*4*] RACAH, GIULIO: Theory of Complex Spectra II. Phys. Rev. **62**, 438 (1942).

W. Lenz.

WILHELM LENZ, * 8. Februar 1888 — † 30. April 1957

Zeitschrift für Physik, Band 148 (1957) Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 551—559 (1957)

Aus dem Department of Philosophy, The University of Bristol (England)

Zur Quantentheorie der Messung

Von

P. K. Feyerabend

(Eingegangen am 6. Mai 1957)

Die Annahme der Existenz von „Quantensprüngen" wird in der Form diskutiert, in der sie bei Heisenberg und bei von Neumann zu finden ist. Die Schwierigkeiten zu denen diese Annahme in der Quantentheorie der Messung führt, werden erörtert. Diese Schwierigkeiten werden zurückgeführt auf die Unvollständigkeit jener Theorie. Eine vollständige Theorie wird skizziert, die außer den Bewegungsgleichungen noch drei weitere plausible Annahmen, aber keine „Quantensprünge" mehr enthält.

The paper contains a discussion of the assumption of "quantum-jumps" in the form in which it has been presented by Heisenberg and von Neumann, as well as of the difficulties to which this assumption leads, when incorporated into the theory of measurement. It is shown that these difficulties are due to the incompleteness of that theory. An attempt is made to outline a complete theory which contains, apart from the equations of motion, three plausible assumptions, but which does not contain any "quantum-jumps".

1. Die Quantentheorie der Messung, so, wie sie gegenwärtig vorliegt, ist durch die folgende Annahme gekennzeichnet (diese Annahme werden wir weiterhin Annahme A nennen): Der Meßprozeß enthält Vorgänge (Reduktion des Wellenpaketes, oder, allgemeiner, Auseinanderfallen eines reinen Zustandes in ein Gemisch), die auf Grund der Bewegungsgleichungen allein nicht verstanden werden können, und die daher als ein unabhängiges Element in die Theorie aufgenommen werden müssen. Einige Konsequenzen dieser Annahme, die wir in Abschnitt 3 und 4 besprechen werden, haben zu kritischen Argumenten gegen die Quantenmechanik als solche geführt, sowie zu dem Versuch, die Theorie entweder neu zu deuten (als eine wesentlich unvollständige Beschreibung der Wirklichkeit, die der Ergänzung bedarf — das ist etwa die Auffassung von Einstein [*3*]) oder sie durch eine neue, etwa eine nichtlineare Theorie zu ersetzen (vgl. [*2*] und [*6*]). Diese kritischen Argumente verlieren ihre Stoßkraft, wenn man einsieht, daß eine vollständige Analyse des Meßprozesses schon im Rahmen der elementaren Quantenmechanik in ihrer gegenwärtigen Form und Deutung zur Aufgabe von Annahme A führen muß. Die Schwierigkeit eines solchen Unternehmens besteht darin, daß eine vollständige Darstellung des Überganges vom Mikroskopischen zum Geltungsbereich der klassischen Physik noch immer fehlt. Aber es ist doch möglich, die Richtung der erforderten Analyse

des Meßprozesses in groben Zügen anzudeuten und zu sagen, was man sich von ihr erhoffen kann, und inwieweit sie geeignet ist, verschiedene Schwierigkeiten zu klären. Das soll im folgenden geschehen.

2. Wenn man die traditionelle Theorie der Messung diskutieren will so bedient man sich am besten der Neumannschen Darstellung in [9]. Wir wählen eine etwas abgeänderte Formulierung dieser Theorie als unseren Ausgangspunkt: Es werde die Observable R (Eigenfunktionen $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \ldots$ Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ — wir nehmen an, daß das Spektrum diskret ist und nicht entartet) am System S (Anfangszustand $|\Phi\rangle$) gemessen mit Hilfe des Meßapparates M (Anfangszustand $|\Psi\rangle$; Apparatevariable R' mit den Eigenfunktionen $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \ldots$). Am Ende einer *vollständigen Messung* (d.h. einer Messung, die die Ablesung des Meßergebnisses und seine Verwertung einschließt), ist der statistische Operator von S aus P_Φ in P_{φ_i} übergegangen, wenn λ_i der vom Beobachter gefundene Eigenwert ist. Wenn aber der Beobachter die Messung durchführt, ohne das Ergebnis in Betracht zu ziehen (wir werden in diesem Fall sagen, er habe eine *unvollständige Messung* durchgeführt), dann weiß er nur, daß λ_i mit der Wahrscheinlichkeit $|\langle\Phi|\varphi_i\rangle|^2$ vorliegt, was heißt, daß eine unvollständige Messung den Übergang

$$P_\Phi \to \Sigma_i |\langle\Phi|\varphi_i\rangle|^2 P_{\varphi_i} = \Sigma_i P_{\varphi_i} P_\Phi P_{\varphi_i} \tag{1}$$

veranlaßt. Das ist der Vorgang, auf den sich Annahme A bezieht.

Dieser Vorgang scheint nun der Analyse offen zu stehen. Denn (1) vergleicht nur den Anfangszustand und den Endzustand der Messung, ohne Einzelheiten in Betracht zu ziehen, d.h., ohne etwa in Betracht zu ziehen, daß sich S während der Messung mit M in Wechselwirkung befindet. Wir nennen daher (1) die *direkte Darstellung* der durchgeführten Messung. Um zu zeigen, daß sich diese direkte Darstellung dem Formalismus widerspruchslos einfügt, muß noch bewiesen werden, daß die Wechselwirkung zwischen S und M zusammen mit der direkten Darstellung einer Messung von R' unmittelbar nach Ende der Wechselwirkung, in bezug auf S dasselbe ergibt, wie die direkte Anwendung von (1) auf S. Dieser Nachweis hat unter der Bedingung zu geschehen, daß die Wechselwirkung stark genug war und lange genug wirkte, um zu einer erfolgreichen Messung zu führen. Es kann gezeigt werden (vgl. [9], Kap. VI), daß dieses Problem äquivalent ist mit dem folgenden: Ist es möglich, eine Hamiltonsche H des Gesamtsystems $\{S+M\}$ und eine Zeit T der Wechselwirkung anzugeben, so daß

$$\exp[-i|\hbar \cdot HT]|\Phi\Psi\rangle = |\Phi\Psi\rangle' = \Sigma_i \langle\Phi|\varphi_i\rangle|\varphi_i\rangle|\psi_i\rangle \tag{2}$$

und dieses Problem läßt sich leicht lösen — zumindest theoretisch.

Man muß beachten, daß diese Lösung, die wieder bei von Neumann zu finden ist, den Vorgang (1) nicht beseitigt hat. Es wird nicht gezeigt,

daß das Gemisch in (1) aus P_Φ schon auf Grund der Ausgangszustände von S und M zusammen mit den Bewegungsgleichungen für das kombinierte System $\{S+M\}$ folgt. Es wird nur gezeigt, daß die *direkte* Darstellung einer *weiteren* Messung, nämlich der Messung von R', in bezug auf S dasselbe ergibt, wie die direkte Darstellung der Messung von R in S. Die Sprünge von reinen Zuständen in Gemische, die in der direkten Darstellung auftreten, sind also noch immer ein irreduzibles Element der Theorie, obgleich gezeigt worden ist, daß sie an verschiedene Stellen verschoben werden können*. Sind sie ein notwendiges und unvermeidliches Element? Diese Frage muß durch eine genauere Analyse der Stadien des Meßprozesses beantwortet werden. Wir geben im nächsten Abschnitt eine solche Analyse, wie sie die traditionelle Theorie (d.h. die Theorie von NEUMANN, oder etwa die Theorie von HEISENBERG) sieht, jedoch mit einigen Modifikationen (Einführung der Stadien) und Erläuterungen, die notwendig sind, um gewisse, oft vernachlässigte Züge besser hervortreten zu lassen.

3. Um die Diskussion zu vereinfachen, und auch um sie anschaulicher zu gestalten, machen wir die folgenden Annahmen: I. R besitzt nur zwei Eigenzustände, $|\varphi_1\rangle$ und $|\varphi_2\rangle$, sowie

$$|\langle\Phi|\varphi_1\rangle|^2 \neq |\langle\Phi|\varphi_2\rangle|^2. \tag{3}$$

Annahme (3) wird in Abschnitt 5 fallen gelassen; II. die Zustände von M, die $|\varphi_1\rangle$ und $|\varphi_2\rangle$ entsprechen [d.h., auf Grund von (2), die Eigenzustände von R'] sind makroskopisch unterscheidbar. Um ein anschauliches Bild zu verwenden: M enthält einen Zeiger, der nur zweier Positionen fähig ist, A und B (z.B. horizontal und vertikal), und man kann schon durch bloßes Hinschauen feststellen, ob A vorliegt, oder ob B vorliegt.

Wir teilen nun den Meßprozeß in die folgenden drei Stadien ein:

Stadium 1. Wechselwirkung zwischen S und M bis der Zustand des Gesamtsystems $\{S+M\}$ die Form (2) hat.

Von einem klassischen Standpunkt aus betrachtet ist dieses Stadium das allein interessante. Denn auf Grund der klassischen Auffassung befindet sich S und M bereits am Ende der Wechselwirkung in einem wohlbestimmten Zustand, der unverändert bleibt, ob nun ein Beobachter seine Aufmerksamkeit dem Meßinstrument zuwendet oder nicht: Der Zeiger ist horizontal, oder vertikal bereits am Ende von Stadium 1 und wir brauchen nur noch hinzusehen, um festzustellen, was bereits in der Natur, d.h. hier, in M, fixiert ist.

Diese klassische Auffassung führt im Fall der Quantenmechanik zu Schwierigkeiten, wie die folgende Überlegung zeigt: Der Zustand von

* Man wird bemerken, daß alles das auch für den Heisenbergschen „Schnitt" gilt.

$\{S+M\}$ am Ende der Wechselwirkung ist P' [Gl. (2)]. Andrerseits läuft die Annahme, daß der Zustand von M bereits fixiert ist und daß wir ihn nur nicht kennen, im quantenmechanischen Formalismus auf die Annahme hinaus, daß sich das System $\{S+M\}$ im Gemisch $P_M = |\langle \Phi | \varphi_1 \rangle|^2 P_{\varphi_1} P_A + |\langle \Phi | \varphi_2 \rangle|^2 P_{\varphi_2} P_B$ befindet. Und da im allgemeinen

$$P' (= P_{|\Phi \Psi\rangle'}) \neq P_M, \tag{4}$$

so muß die letzte Annahme aufgegeben werden. Aber das heißt, daß wir am Ende von Stadium 1 noch nicht sagen dürfen, M befinde sich in einem wohldefinierten, wenn auch unbekannten Zustand.

Diese Tatsache ist manchmal, z. B. auch von Einstein, als ein Beweis der Unvollständigkeit der Beschreibung mit Hilfe von Wellenfunktionen aufgefaßt worden. Das Argument lautet so: Nach der Wechselwirkung ist der Zeiger sicher entweder in der Position A oder in der Position B. Die Wellenfunktion erlaubt uns nicht, diesen Schluß zu ziehen. Also ist die Beschreibung mit Hilfe der Wellenfunktion eine unvollständige Beschreibung. — Dieses Argument übersieht, daß P' nicht „zu arm" ist für eine derartige Beschreibung, sondern daß dieser statistische Operator eine solche Beschreibung ausdrücklich verbietet. Daher genügt es auch nicht, wenn wir den Übergang (1) bloß als die Änderung einer unvollständigen Beschreibung auf Grund zusätzlicher Information auffassen, der keine Änderung in der Wirklichkeit entspricht, sondern dieser Übergang muß als ein realer und nicht weiter analysierbarer Vorgang interpretiert werden. Das ist der theoretische Hintergrund der Behauptung A.

Stadium 2 involviert zwei Elemente, nämlich a) die unvollständige Messung von R', und b) die direkte Darstellung dieser unvollständigen Messung.

Da wir angenommen haben, daß die Zustände A und B klassisch unterscheidbar sind, so bietet a) keine Schwierigkeiten: M wird etwa photographiert, oder einfach angeschaut. Natürlich können wir diese makroskopische Beobachtung als eine Wechselwirkung behandeln zwischen, sagen wir, $\{S+M\}$, Licht und einer photographischen Platte. Aber in diesem Fall ist es wieder unmöglich zu sagen, daß die Platte am Ende der Aufnahme ein wohlbestimmtes Bild enthält, oder daß der Beobachter, wenn er M angeschaut hat, etwas bestimmtes erfahren hat*.

* Die letzte Bemerkung zeigt die Unkorrektheit der extrem subjektivistischen Behauptung, die man sehr oft findet, daß M erst dann in einen wohlbestimmten Zustand springt, wenn ein Beobachter M anschaut. Denn solange wir diesen Vorgang als eine Wechselwirkung beschreiben, ist es uns verboten, eine bestimmte Aussage selbst über den Bewußtseinszustand des Beobachters zu machen (und das ist ganz unabhängig von der Tatsache, daß der Beobachter fest überzeugt sein mag, wohlbestimmte Information empfangen zu haben).

Erst die direkte Darstellung eines der erwähnten Stadien — etwa der Beobachtung von M — erlaubt es uns, M (und damit auch S, der Platte, dem Beobachter) wohlbestimmte Eigenschaften (Position des Zeigers, Bild auf der Platte, Bewußtseinszustand) zuzuschreiben*. Das heißt, der Vorgang

$$P' \to P_M \tag{5}$$

ist ein notwendiges Element des Meßprozesses, das sich nicht auf die Bewegungsgleichungen zurückführen läßt.

Stadium 3. Vervollständigung der Messung von R', d.h. Auswahl eines der Elemente des Gemisches P_M. Ergebnis: S und M befinden sich in einem bestimmten (und bekannten) Zustand.

4. Diese Theorie der Messung ist unbefriedigend aus den folgenden Gründen:

I. R' ist eine makroskopische Observable. Die Werte von makroskopischen Observablen sind fixiert unabhängig von jeder Beobachtung und unabhängig auch von jeder (direkten, oder nicht direkten; vollständigen oder unvollständigen) Darstellung dieser Beobachtung. Die Theorie führt nicht zu diesem Ergebnis, nicht einmal angenähert. Diese Schwierigkeit ist zuerst von SCHRÖDINGER diskutiert worden, in seinem Beispiel von der Katze ([*10*], §6).

II. Nehmen wir an, daß diese erste Schwierigkeit beseitigt ist, d.h., nehmen wir an, daß wir schon zu Ende von Stadium 1 den Zustand von $\{S+M\}$ durch P_M kennzeichnen dürfen. Wenn nun Gl. (3) nicht erfüllt ist, so können wir trotzdem nicht sagen, daß der Zeiger entweder horizontal oder vertikal ist, da nun jede lineare Kombination der Zustände A und B verträglich ist mit P_M. Stadium 3 ist also nicht immer unproblematisch. Diese Schwierigkeit (sie liegt EINSTEINs Beispiel in [*3*] zugrunde) wurde kaum je in Betracht gezogen; JORDAN [*7*] hat sie als erster ausführlich diskutiert, ohne sie jedoch deutlich von der unter I. erwähnten Schwierigkeit zu trennen. Auch ist die Lösung, die JORDAN vorschlägt („thermodynamische Komplementarität") nicht akzeptabel.

III. Jede Messung führt zu irreversiblen Veränderungen. In VON NEUMANNs Theorie sind diese Veränderungen eng mit der direkten Darstellung verbunden, d.h., eine Veränderung der Wellenfunktion, die durch die Schrödinger-Gleichung allein geregelt ist, läßt die Entropie konstant. Nun hat aber schon VON NEUMANN selbst darauf verwiesen ([*9*], Kap. V), daß die makroskopische Entropie nicht diese Eigenschaft zeigt. Das folgt unter anderem aus der Tatsache (vgl. [*4*]), daß sich für eine weite Klasse von Systemen ein makroskopisches H-Theorem beweisen läßt, das nichts weiter voraussetzt als a) Veränderungen, die

* Da die angestellte Messung nach Voraussetzung eine unvollständige Messung ist, so sind diese Eigenschaften zwar bestimmt, aber noch immer unbekannt.

den Bewegungsgleichungen gehorchen, b) die besonderen Eigenschaften des betrachteten Systems, und c) die besonderen Eigenschaften des betrachtenden Beobachters.

Eine genauere Untersuchung dieser drei Schwierigkeiten, vor allem der letzten, führt zu der Vermutung: Die in Abschnitt 3 entwickelte Theorie der Messung ist korrekt, aber unvollständig. Zum Beispiel ist überhaupt nicht in Betracht gezogen a) daß der Meßapparat immer aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen besteht und b) daß der Beobachter, der den Meßapparat abliest, nur sehr groben Eigenschaften dieses Teilchenaggregats feststellen kann; kurz gesagt — es ist nicht in Betracht gezogen, daß sich Stadium 2 und 3 im Makroskopischen vollziehen. Der Übergang zum Makroskopischen (für den bis heute eine wirklich befriedigende Darstellung fehlt) involviert nun immer gewisse Approximationen. Wenn man das vergißt, so ist man natürlich gezwungen, abrupte Veränderungen einzuführen, für die man dann keinen vernünftigen Grund angeben kann. Es ist also unsere Vermutung, daß die abrupten Vorgänge, deren Unvermeidbarkeit und Irreduzibilität Annahme A behauptet, erklärt werden können, wenn wir den makroskopischen Charakter des Meßinstrumentes sowie den makroskopischen Charakter des Prozesses der Ablesung mit in die Theorie der Messung aufnehmen. Im nächsten Abschnitt werden wir versuchen, in groben Zügen zu zeigen, wohin das führt.

5. Eine einfache Rechnung zeigt, daß unmittelbar nach Ende der Wechselwirkung die $|\psi\rangle$ (vgl. das Beispiel am Beginn von Abschnitt 3) in der folgenden Form angeschrieben werden können:

$$|\psi_1\rangle' = |c_1\psi_1\rangle e^{-i\alpha_1}, \qquad |\psi_2\rangle' = |c_2\psi_2\rangle e^{-i\alpha_2} \tag{6}$$

mit $\alpha_1 = \alpha_1(\lambda_1 H)$; $\alpha_2 = \alpha_2(\lambda_2 H)$ (H ist die Hamiltonsche der Wechselwirkung; es wird angenommen, daß sie groß ist im Vergleich zu H_S und H_M und daß sie mit R kommutiert). Die Forderung der klassischen Unterscheidbarkeit von $|\psi_1\rangle'$ und $|\psi_2\rangle'$ bedeutet, daß die Realteile der Exponentialfunktionen in (6) sich um viele Knoten unterscheiden müssen, d.h., es muß sein

$$\alpha_1 - \alpha_2 \gg \pi. \tag{7}$$

Betrachten wir nun die beiden folgenden Behauptungen (vgl. [*1*], Kap. 22): a) Eine Wechselwirkung, die (7) genügt, zerstört jegliche Interferenz zwischen den Eigenfunktionen der beobachteten Observablen und daher auch zwischen den entsprechenden Eigenfunktionen der Apparatevariablen; b) unmittelbar nach Ende der Wechselwirkung, d.h., bereits am Ende von Stadium 1, läßt sich P' durch P_M ersetzen.

Behauptung a) folgt aus (7) nur wenn wir annehmen, daß alle Werte von α_1 und α_2, die mit (7) vereinbar sind, gleich häufig auftreten. Wir

nennen diese Annahme, die in jeder Theorie der Messung eine wesentliche Rolle wird spielen müssen, die *Gleichverteilungsannahme.* (7), d.h. die Annahme der makroskopischen Unterscheidbarkeit von $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$, und die Gleichverteilungsannahme haben nun zur Folge, daß der Unterschied zwischen P' und P_M verschwindend klein wird (wir übergehen die ziemlich einfache Demonstration dieser Tatsache) mit Rücksicht auf die mit R zu vereinbarenden Eigenschaften von S. Das ist der erste Schritt zur Beseitigung der in I., Abschnitt 4 erwähnten Schwierigkeit: P' kann durch P_M ersetzt werden, nicht, weil während der Messung in der Natur ein Sprung stattfindet aus dem Zustand P' in den Zustand P_M, sondern weil (unter den angegebenen Bedingungen) der Unterschied zwischen P' und P_M verschwindend klein ist, d.h., weil es sehr unwahrscheinlich ist, daß irgendeine mit R zu vereinbarende Messung in S in bezug auf P' zu einem Ergebnis führt, das sich vom Ergebnis derselben Messung in P_M unterscheidet.

Im zweiten Schritt ziehen wir in Betracht, daß nicht nur M makroskopisch ist, sondern daß auch der Prozeß der Ablesung von M makroskopisch ist, d.h. der Beobachter B, der M abliest, ist nicht fähig, die feinen Details von M wahrzunehmen. Insbesondere ist B nicht fähig, irgend etwas wie Komplementarität wahrzunehmen*. Das heißt folgendes: Wenn die Observable R für B beobachtbar ist, dann ist S beobachtbar für B dann und nur dann, wenn S mit R kommutiert. Die Folgen dieses Prinzips (wir nennen es das *Beobachterprinzip*) für die Theorie der Messung sind:

Erstens. Nach Gl. (4) muß es Observable geben, deren Erwartungswert in P' verschieden ist von ihrem Erwartungswert in P_M. Es läßt sich zeigen (vgl. etwa [*5*]), daß keine dieser Observablen mit R (oder mit R') kommutiert. Nach dem Beobachterprinzip kann ein Beobachter nur solche Variablen beobachten, die mit R' (das nach Voraussetzung beobachtbar ist) kommutieren. Also ist *für einen Makrobeobachter* P' mit P_M identisch. Das ist ein Resultat, das über das im ersten Schritt erhaltene Resultat hinausgeht. Dort zeigten wir, daß [auf Grund von (7)

* Aus der Tatsache, daß makroskopische Gegenstände das Charakteristikum der Komplementarität nicht zeigen, ist der Schluß gezogen worden ([7], 273), daß sich makroskopische Gegenstände nicht mit Hilfe von Wellenfunktionen beschreiben lassen und daß daher der quantenmechanische Formalismus im Großen nur beschränkt anwendbar ist. Es ist dabei vergessen worden, daß die Eigentümlichkeit makroskopischer Gegenstände (Fehlen der Komplementarität) durch das Zusammenwirken von zwei Faktoren zustandekommt, nämlich 1 die Besonderheit des Verhaltens makroskopischer Gegenstände und 2. die Unfähigkeit makroskopischer Beobachter, an diesen großen Gegenständen gewisse Züge wahrzunehmen: Wir können ohne weiteres zugeben, daß auch der Zustand makroskopischer Gegenstände im quantenmechanischen Formalismus, d.h. mit Hilfe von Wellenfunktionen beschrieben werden kann, wenn wir zugleich zugeben, daß ein makroskopischer Beobachter nie genügend Information hat, um eine solche Beschreibung anzugeben.

und dem Gleichverteilungsprinzip] P' mit P_M identisch ist — mit Rücksicht auf die mit R zu vereinbarenden Eigenschaften von S. Hier zeigen wir, daß P'' mit P_M identisch ist für einen Makrobeobachter — mit Rücksicht auf jede in P' oder in P_M meßbare Eigenschaft. Es gibt aber einen viel wichtigeren Fall, in dem uns das Beobachterprinzip etwas Neues gibt, nämlich:

Zweitens, den Fall daß Gl. (3) nicht mehr gilt. Wenn (3) nicht gilt, dann ist jede lineare Kombination von A und B mit P_M verträglich. In einem Zustand (von M) der eine lineare Kombination von A und B ist, ist weder A noch B diagonal. Ein solcher Zustand ist Eigenzustand einer Größe, die der Makrobeobachter nach dem Beobachterprinzip nicht beobachten kann. Somit garantiert das Beobachterprinzip, daß die Annahme: Makroskopische Eigenschaften sind immer diagonal — (wir nennen diese Annahme das *Diagonalprinzip*) dem Formalismus nicht widerspricht. Und mit der Aufstellung des Diagonalprinzips und dem Nachweis, daß es dem Formalismus nicht widerspricht, ist die unter II., Abschnitt 4 erwähnte Schwierigkeit beseitigt.

Beispiel. Ein Fall, in dem (3) nicht erfüllt ist, wurde von Einstein diskutiert ([*3*], 33): Ein makroskopisches Teilchen (etwa ein Ball) wird zwischen den Seitenwänden einer Kiste elastisch hin- und herreflektiert. Die diesem Prozeß (wenn er stationär ist) entsprechende Wellenfunktion ist $C \cdot \sin \frac{n\pi}{l} x \cdot e^{-i/\hbar \cdot E_n t}$ (wobei E_n der n-te Eigenwert der Energie). Aus der Tatsache, daß der Prozeß makroskopisch ist, folgt daß $n\pi/l = \sqrt{2mE_n}/\hbar \gg 1$. Also oszilliert $\sin^2 \frac{n\pi}{l} x$ rapide in jedem klassisch definierbaren Intervall Δx und $W(\Delta x)$ (die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in Δx zu finden) ist konstant. Obgleich nun dieser Prozeß ein makroskopischer ist, können wir auf Grund der Regeln der Quantenmechanik scheinbar doch nicht sagen, daß das Teilchen eine wohlbestimmte, aber unbekannte Lage innerhalb der Kiste besitzt, etwa daß es sich in der rechten Hälfte oder in der linken Hälfte aufhält. Aber für einen makroskopischen Beobachter (gekennzeichnet durch das Beobachterprinzip) widerspricht das Diagonalprinzip nicht dem Formalismus und *er* kann also ohne weiteres sagen, daß das Teilchen sich bereits an einer wohlbestimmten Stelle in der Kiste befindet.

6. Es wurde gezeigt, daß sich verschiedene unbefriedigende Züge der Quantentheorie der Messung im Rahmen der elementaren Quantenmechanik befriedigend erklären lassen, wenn man in Betracht zieht, daß der Vorgang der Messung nicht zwischen beliebigen Systemen stattfindet, sondern zwischen einem beliebigen System, S_1 und einem makroskopischen Meßapparat M, der abgelesen wird von einem makroskopischen Beobachter B. Wenn man das in Betracht zieht, so muß man

natürlich zusätzliche Annahmen einführen, die die besonderen Eigenschaften von M und B beschreiben. Wenn diese Annahmen dem Formalismus hinzugefügt werden und bei der Behandlung des Meßprozesses mitberücksichtigt werden, dann verliert die Theorie der Messung ihren mystischen Charakter, Annahme A (Abschn. 1) kann aufgegeben werden und die in Abschnitt 4 erwähnten Schwierigkeiten (was die letzte Schwierigkeit betrifft, so vergleiche man vor allem [*4*] und [*8*]) verschwinden. Aber damit werden jenen Physikern, die die gegenwärtige Quantenmechanik aus mehr oder weniger erkenntnistheoretischen Gründen angreifen, sehr wichtige Einwände entzogen (vgl. die obige Diskussion von EINSTEINs Beispiel).

Ein Wort zu den eingeführten Annahmen: (*7*) und das Gleichverteilungsprinzip sind oft diskutiert worden und wir verweisen auf die Literatur, z.B. auf [*11*]. Das Beobachterprinzip sowie das Diagonalprinzip sind zwar intuitiv sehr einleuchtend, aber es muß doch erst bewiesen werden, daß die Existenz von Beobachtern mit den angegebenen Eigenschaften der Quantenmechanik in ihrer gegenwärtigen Form nicht widerspricht. Auf einen solchen Beweis haben wir uns hier nicht eingelassen, da wir nur zeigen wollten, welche Funktion dem Prinzip in einer Theorie der Messung zukommen würde. Es scheint aber (vgl. [*4*], [*8*]), daß der Beweis geführt werden kann (unter gewissen Voraussetzungen über $\{S+M\}$) und daß sich dabei auch ein Beweis des Diagonalprinzips ergibt.

Literatur

[*1*] BOHM, D.: Quantum Mechanics. Princeton 1951. — [*2*] BROGLIE, L. DE: Une Téntative d'Interprétation Causale et non Linéaire de la Méchanique Ondulatoire. Paris 1954. — [*3*] EINSTEIN, A.: Scientific Papers Presented to Max Born. Edinbourgh 1953. — [*4*] FARQUHAR-LANDSBERG, P. T: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **239**, 134 (1957). — [*5*] FURRY, W. H.: Phys. Rev. **49**, 393 (1936). — [*6*] JANOSSY, L.: Acta physica (Budapest) **1**, 423 (1952). — [*7*] JORDAN, P.: Phil. Sci. **16**, 269 (1949). [*8*] LUDWIG, G.: Z. Physik **135**, 483 (1953). — [*9*] NEUMANN, J. v.: Mathematischen Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin 1930. — [*10*] SCHRÖDINGER, E.: Naturwiss. **23**, 807 (1935). — [*11*] TOLMAN, R. C.: The Principles of Statistical Mechanics, Oxford 1938.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 560—563 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Nachweis der Polarisation der β-Teilchen von $Sr^{90} + Y^{90}$

Von

JOACHIM HEINTZE

(Eingegangen am 25. Mai 1957)

Es wird eine einfache Methode zur Messung der Polarisation von β-Teilchen beschrieben. Die β-Teilchen werden erst durch Vielfachstreuung um etwa 30° abgelenkt, und dann an einer dünnen Pt-Folie um 135° gestreut. Die Asymmetrie dieser Einzelstreuung wird untersucht. Für die β-Strahlung des $Sr^{90} + Y^{90}$ ergibt sich im Energiebereich von 200 bis 400 keV ($v/c = 0{,}7$ bis $0{,}8$) eine Polarisation $|P| \geq (0{,}82 \pm 0{,}15)\, v/c$. Das Vorzeichen ist negativ.

Da beim β-Zerfall die Parität nicht erhalten ist[1,2], kann im Mittel über alle Emissionsrichtungen der β-Teilchen eine longitudinale Polarisation der Elektronen auftreten[3]. Die Möglichkeiten, polarisierte Elektronen nachzuweisen, wurden kürzlich von TOLHOEK ausführlich diskutiert[4]. Die Einzelstreuung transversal polarisierter Elektronen an schweren Kernen um große Winkel weist eine beträchtliche azimutale Asymmetrie auf. Die longitudinale Polarisation der β-Teilchen läßt sich aber durch Ablenkung in einem elektrischen Feld in eine transversale umwandeln. FRAUENFELDER u. Mitarb.[5] haben auf diese Weise, d.h. mit Ablenkung der Elektronen in einem Zylinderkondensator, die Polarisation der β-Teilchen des Co^{60} nachgewiesen.

Es soll hier kurz über eine Methode berichtet werden, bei der die Elektronen durch Vielfachstreuung abgelenkt werden. Zunächst ist natürlich fraglich, ob dadurch nicht die Polarisation zerstört wird; die Versuche zeigen jedoch, daß die Vielfachstreuung weitgehend als eine Ablenkung durch langsam veränderliche Felder betrachtet werden kann, für die die Rechnungen von TOLHOEK[4] gelten.

Die β-Teilchen eines dünnen $Sr^{90} + Y^{90}$-Präparats treffen in einem Raumwinkel $\Omega/4\pi = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ auf eine 50 μ-Al-Folie auf. Von den gestreuten Elektronen wird ein Bündel ausgeblendet, dessen Achse um 30° gegen die ursprüngliche Richtung der Elektronen geneigt ist. Dieses

---

[1] LEE, T.D., u. C.N. YANG: Phys. Rev. **104**, 254 (1956).

[2] WU, C.S., E. AMBLER, R.W. HAYWARDS, D.D. HOPPES u. R.P. HUDSON: Phys. Rev. **105**, 1413 (1957).

[3] LEE, T.D., u. C.N. YANG: Phys. Rev. **105**, 1671 (1957).

[4] TOLHOEK, H.A.: Rev. Mod. Phys. **28**, 277 (1956).

[5] FRAUENFELDER, BOBONE, v. GOELER, LERINE, LEWIS, PEACOCK, ROSSI u. DE PASQUALI: Phys. Rev. (im Druck).

Bündel fällt auf eine dünne Pt- oder Au-Folie. Unter 135° zu seiner Einfallsrichtung befinden sich symmetrisch zwei Zählrohr-Teleskope. Jedes besteht aus zwei Zählern, zwischen denen eine Absorberfolie von 100 μ Al liegt. Die Apparatur ist evakuiert.

Das Präparat und die Vielfachstreufolie, die starr miteinander verbunden sind, werden um die Achse des auf die Einzelstreufolie fallenden Strahlenbündels geschwenkt. In der Winkelstellung φ ergeben sich dann für das Verhältnis V_φ der Zählraten n_1 und n_2 der beiden Zählerpaare 1 und 2 die in Tabelle 1 aufgeführten Werte. Die Richtung $\varphi = 0$ ist so definiert, daß der Vektor $\mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{p}_2$ für $\varphi = 0$ auf den Zähler 2 zeigt, wenn $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ die Elektronenimpulse vor und nach der Vielfachstreuung sind.

Wenn die beobachtete Abhängigkeit des Verhältnisses V_φ der Zählraten von φ durch eine Polarisation in der Ebene $(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2)$ hervorgerufen wird, muß gelten[4]:

$$V_\varphi = \alpha \frac{1 - x \cos \varphi}{1 + x \cos \varphi}. \qquad (1)$$

α ist die apparative Asymmetrie der Zähler, x die zu messende Größe, die der transversalen Komponente der Polarisation proportional ist. Die gemessenen Werte lassen sich befriedigend durch Gl. (1) darstellen, wenn man $\alpha = 1{,}067$ und $x = 0{,}035$ setzt (3. Spalte der Tabelle 1).

Tabelle 1. *Azimutale Asymmetrie bei der Einzelstreuung (genauere Definition des Azimutwinkels φ im Text). V_φ ist das Verhältnis der Zählraten in zwei um 180° gegeneinander versetzten Zählern. In der zweiten Spalte sind die gemessenen Werte angegeben, in der dritten Spalte nach Gl. (1) mit passend gewählten Werten für α und x berechnete Werte*

φ	$(V_\varphi - 1) \cdot 10^2$	
	gemessen	berechnet
0°	1 ± 6	-5
30°	-11 ± 11	4
60°	32 ± 9	31
90°	86 ± 10	67
120°	104 ± 9	105
150°	140 ± 6	134
180°	150 ± 8	144
270°	50 ± 8	67

Bei diesen Messungen war die Dicke der Einzelstreufolie $d = 2{,}4$ mg Pt/cm². Wie zu erwarten, erwies sich x als abhängig von d, da bei dickeren Schichten der asymmetrischen Einzelstreuung eine symmetrische Mehrfachstreuung überlagert wird[4]. d wurde zwischen 0,25 mg Au/cm² und 20,8 mg Pt/cm² variiert. Da sich empirisch ein linearer Zusammenhang zwischen $1/x(d)$ und der Foliendicke d ergibt, kann man gut auf $d = 0$ extrapolieren. Man erhält $x(0) = 0{,}087 \pm 0{,}009$. Für 0,25 mg/cm² ist $x = 0{,}076 \pm 0{,}006$. Verwendet man als Einzelstreufolie 50 μ Al, so ist die Zählrate unabhängig von φ, wie zu erwarten war[6].

Aus der Asymmetrie $x(0)$ folgt die transversale Polarisation P_{trans}, die die Elektronen nach der Vielfachstreuung haben.

$$x(0) = a \cdot P_{\text{trans}} = a \cdot P \cdot \sin \psi. \qquad (2)$$

---

[6] SHERMAN, N.: Phys. Rev. **103**, 1601 (1956).

Hierbei ist a der Asymmetriefaktor der Einzelstreuung[4,6], P die longitudinale Polarisation vor der Vielfachstreuung. ψ ist durch den zweiten Teil der Gl. (2) definiert und kann als Winkel zwischen Spin und Bahn nach der Vielfachstreuung aufgefaßt werden. Wir wollen annehmen, daß ψ und der Vielfachstreuwinkel ϑ $(=30°)$ ebenso zusammenhängen, wie die entsprechenden Winkel bei Ablenkung durch makroskopische Felder[4]

$$\psi = \frac{mc^2}{E}\vartheta. \tag{3}$$

E ist die Gesamtenergie der Elektronen. Diese Annahme sollte jedenfalls eine obere Grenze für ψ liefern. Die Energie der registrierten Elektronen wird nach unten durch die Durchlässigkeit der Vielfachstreufolie und der Absorberfolie zwischen den Zählerpaaren begrenzt, nach oben durch die starke Energieabhängigkeit von Vielfach- und Einzelstreuung und durch den Verlauf des β-Spektrums. Es wird ein Energieband zwischen 200 und 400 keV herausgefiltert, dessen Grenzen sich durch Abschätzungen recht gut festlegen lassen. Damit erhält man für die longitudinale Polarisation unter Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Präparats und der Streufolie:

$$|P| \geq (0{,}82 \pm 0{,}15)\frac{v}{c}; \qquad P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} < 0 \tag{4}$$

n_+ = Zahl der Elektronen mit Spin in Impulsrichtung,
n_- = Zahl der Elektronen mit Spin entgegengesetzt zur Impulsrichtung,
v = Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen.

Da das Produkt von v/c mit $a \sin\psi$ aus Gl. (2) und (3) zwischen $E - mc^2 = 200$ keV und 400 keV praktisch konstant ist, geht die Unsicherheit der Elektronenenergie kaum in das Ergebnis (4) ein. Wenn Gl. (3) erfüllt ist, gilt in (4) das Gleichheitszeichen. Der Fehler bei der Abschätzung (3) muß ziemlich klein sein, da $\left|P \cdot \frac{c}{v}\right| \leq 1$ sein sollte, jedenfalls wenn die axiale Vektor-Kopplung verschwindet[7] oder wenn die β-Wechselwirkung bei Zeitspiegelungen invariant ist[1,3].

Die β-Übergänge beim Sr^{90} und Y^{90} sind einfach unique verboten ($\Delta I = 2$, Paritätswechsel). Für diesen Fall haben ALDER, STECH und WINTHER[7] unter Annahme von STP-Kopplung die Polarisation berechnet. Sie ist danach gleich der für erlaubte Übergänge mit $\Delta I = 1$ (z.B. Co^{60}), welche wiederum praktisch gleich dem von LEE und YANG[1]

---

[7] ALDER, K., B. STECH u. A. WINTHER: Phys. Rev. (im Druck).

angegebenen Asymmetrieparameter β ist. Die Messungen dieser Größe am Co^{60} ergaben $\beta \sim -\frac{v}{c}$ [2,8,9]. Unser Wert stimmt damit gut überein. Die vorläufigen Ergebnisse von FRAUENFELDER u. Mitarb.[5] für die Polarisation der β-Teilchen des Co^{60} sind $P \sim -0{,}1\,\frac{v}{c}$ bei 50 keV, $-0{,}35\,\frac{v}{c}$ bei 68 keV und $-0{,}8\,\frac{v}{c}$ bei 77 keV. Diese Werte sind nach FRAUENFELDER noch ziemlich unsicher und nicht im Widerspruch zu $P = -\frac{v}{c}$.

Genauere Einzelheiten und weitere Ergebnisse werden in Kürze veröffentlicht. Herrn Professor Dr. J.H.D. JENSEN, Herrn Professor Dr. O. HAXEL und Herrn G. KRAMER danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für wertvolle Diskussionen. Die Arbeit wurde unter Verwendung von Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

---

[8] SCHOPPER, H.: Phil. Mag. (im Druck).
[9] BOEHM, F., u. A.H. WAPSTRA: Phys. Rev. (im Druck).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 564—581 (1957)

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Zur Messung des zeitlichen Anstiegs des Stromes beim statischen Durchschlag

Von

RUDOLF KLUCKOW

Mit 10 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. April 1957)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in einer bestrahlten ebenen Entladungsstrecke bei der statischen Durchbruchspannung (U_D) den Stromverlauf zu verfolgen, angefangen von wenigen Elektronenlawinen bis zu Stromwerten, bei denen die Raumladung eine Rolle spielt. Derartige Messungen liegen bisher beim statischen Durchschlag noch nicht vor. — Es wurde experimentell so vorgegangen, daß die an einer ebenen Funkenstrecke liegende Spannung $U\,(< U_D)$ durch eine sehr langsam ansteigende geringe Zusatzspannung bis zur statischen Durchbruchspannung gesteigert wird. Der in der Entladungsstrecke entstehende zeitlich veränderliche Strom erzeugt an einem Außenwiderstand einen Spannungsabfall, dessen zeitlicher Verlauf mittels eines Breitbandverstärkers auf dem Oszillographen verfolgt wurde. Die Beobachtungen ergaben, daß mit steigender Spannung einzelne Lawinen — wie sie kürzlich unter ähnlichen Bedingungen beobachtet wurden[1] — in Lawinenfolgen (Lawinenketten) mit einer großen Zahl von Lawinen übergingen, die häufig abrissen, schließlich aber einen zur Zündung führenden Stromanstieg bildeten. — Die Diskussion der Messungen ergab, daß je nach der Größe der äußeren Einstrahlung 2 Fälle zu unterscheiden sind:

1. Während der Entwicklung der Lawinenketten werden weitere Elektronen durch Fremdeinstrahlung ausgelöst.

2. Der Aufbau wird nur von einem einzigen Elektron gestartet, und in der weiteren Entwicklung wird kein Elektron mehr durch Fremdeinstrahlung ausgelöst.

Es zeigte sich, daß die gemessenen Stromanstiege in Luft bei $pd \sim 110$ Torr · cm befriedigend erklärt werden können, wenn man als Nachlieferungsprozeß den Photoeffekt (γ_L) annimmt, in Übereinstimmung mit den Aufbauzeitmessungen[2] und vor allem mit den Beobachtungen an einzelnen Lawinen[1].

I. Versuchsanordnung

a) Entladungsstrecke. Das Blockschaltbild der Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die mit einem Gitterfenster G (10 mm ⌀) versehene Anode A liegt über den Arbeitswiderstand $R = 500$ Ohm und die Zusatzspannung U_2 auf Erdpotential, während die Messing-Kathode (40 mm ⌀) an der

---

[1] VOGEL, J. K., u. H. RAETHER: Z. Physik **147**, 141 (1957).

[2] KÖHRMANN, W.: Z. angew. Phys. **7**, 183 (1955).

negativen Hochspannung U_1 liegt (zeitliche Konstanz von U_1: $\pm 0{,}05\,\%$, Meßgenauigkeit: 0,2%, Welligkeit: 15 mV_{ss} maximal). Der Abstand Kathode—Anode beträgt $d = 10$ mm $\pm 0{,}01$ mm. Zur Abschirmung von örtlichen HF-Störungen befinden sich der Rezipient und ein Teil der Hochspannungsanlage in einem Abschirmkäfig M aus feinem Maschendraht.

Der Rezipient wurde nach Auspumpen auf 10^{-4} Torr mit Luft gefüllt, die zuvor mit Silicagel getrocknet und in einer Kühlfalle gereinigt worden war.

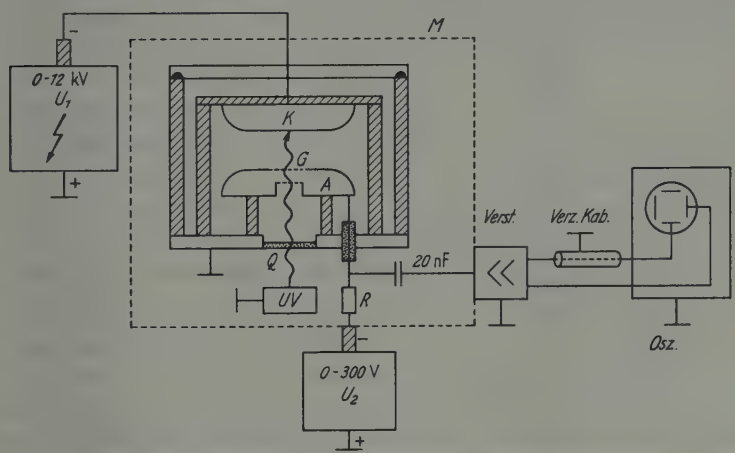


Fig. 1. Blockschaltbild der Versuchsanordnung (Erläuterung im Text)

b) Verstärker. Der in der Entladungsstrecke fließende Strom bewirkt am Arbeitswiderstand R einen gegen Erde negativ gerichteten Spannungshub, der in einem L-kompensierten Breitbandverstärker vorverstärkt und dann dem Oszillographen (Tektronix 535, Preamplifier 53 B) zugeführt wird. Der Vorverstärker enthält vier linear arbeitende Verstärkungsstufen, eine logarithmische Stufe mit der Exponentialröhre EF 43 und einen Kathodenverstärkerausgang. Die Wahl einer logarithmischen Stufe geschah deswegen, weil nur so die Möglichkeit besteht, einen großen Strombereich in einem einzigen Oszillogramm erfassen zu können. Das Verhältnis des größten Stromes, der noch nicht zur völligen Übersteuerung des Vorverstärkers führt, zum kleinsten Strom, der auf einem Oszillogramm noch auswertbar ist, beträgt maximal 1:200. Die Oszillogramme werden an Hand der durch Eichung des Verstärkers gewonnenen Amplitudencharakteristik (Ausgangsspannung als Funktion der Eingangsspannung) entzerrt; die Eichung erfolgte mit negativ gerichteten Rechteckimpulsen; das Verzögerungskabel (s. unten) wurde in die Eichung einbezogen.

Die Anstiegszeit T_s (10% bis 90%) des Verstärkers samt Oszillographen wurde mit Hilfe eines Hg-Schalters, der einen Meßimpuls mit einer Anstiegszeit $\leqq 10^{-9}$ sec lieferte, zu $T_s = 6 \cdot 10^{-8}$ sec bestimmt.

Es mußte verhindert werden, daß die kleinen Lawinenketten den Oszillographen triggerten und infolgedessen den Leuchtschirm wegen dessen Nachleuchtdauer überstrahlten, wodurch die anfängliche Entwicklung eines zur Zündung führenden Stromanstieges schlecht beobachtet werden konnte. Aus diesem Grunde wurde durch ein Verzögerungskabel die Vertikalablenkung des Oszillographen gegenüber der Zeitauslösung verzögert (um etwa 8 μsec) und der Triggerpegel so hoch eingestellt, daß nur zur Zündung führende Entladungen und eventuell einige Ketten mit sehr großer Trägerzahl den Oszillographen triggern konnten.

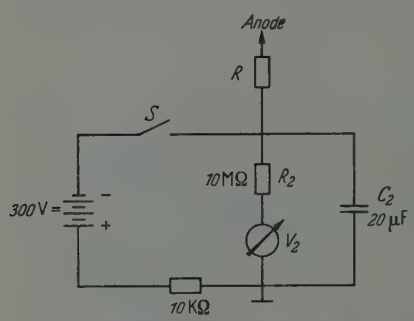


Fig. 2. Erzeugung der zeitlich ansteigenden Zusatzspannung an der Entladungsstrecke

Wird das erwähnte Verzögerungskabel verwendet, so reduziert sich die Anstiegszeit auf $3 \cdot 10^{-7}$ sec.

c) Meßmethode. Wesentlich für die hier benutzte Meßmethode ist, daß die Spannung an der Funkenstrecke mit einer großen Zeitkonstante gesteigert wird, die es erlaubt, Strommessungen beim statischen Durchschlag anzustellen: hierzu wird der Kondensator C_2 (Fig. 2) auf 300 V aufgeladen. An der Funkenstrecke liegt dann die Spannung $U_1 - 300$ V. Die Aufladung des Kondensators kann durch den Schalter S unterbrochen werden; es tritt dann eine Entladung über den inneren Widerstand R_2 des parallelgeschalteten Voltmeters V_2 ein. Die Spannung an der Funkenstrecke steigt mit der Zeitkonstante $R_2 C_2 = 200$ sec, bis schließlich die volle Spannung U_1 an der Funkenstrecke liegt.

Die Zeitabhängigkeit der Spannung $U(t)$ an der Funkenstrecke ist somit

$$\left.\begin{aligned} U(t) &= U_1 + U_2 = U_1 - U_0 \exp(-t/R_2 C_2) \\ &= U_1 - U_0 t/R_2 C_2 \quad \text{für} \quad t \ll R_2 C_2 \\ U_0 &= 300\,\text{V}, \qquad R_2 C_2 = 200\,\text{sec}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Der maximale Verschiebungsstrom durch die Kapazität C der Funkenstrecke (inklusive Schaltkapazitäten)

$$i_v = U_0 C / R_2 C_2 \tag{2}$$

muß hier klein gegen den zu messenden Strom i sein. Mit

$$C = 8 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{F}$$

wird

$$i_v = 1{,}2 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{A}.$$

Da keine kleineren Ströme als 0,1 μA gemessen wurden, ist $i \gg i_v$ erfüllt.

Es liegt der Einwand nahe, daß durch das Anwachsen der Spannung während der Entwicklung der Entladung der Stromanstieg nicht bei $\mu = \gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ (statischer Durchschlag), sondern bei größeren Werten von μ stattfindet. Die Auswirkung des linearen Spannungsanstieges wird im Anhang abgeschätzt, und es ergibt sich, daß immer $\varepsilon \ll 1$ ($\mu = 1 + \varepsilon$) gilt, so daß die Stromanstiege beim statischen Durchschlag erfolgen.

Die Durchbruchspannung wurde auf üblichem Wege bei kleiner Einstrahlung ($i_0 \approx 5 \cdot 10^{-16}$ A) auf 0,2% genau bestimmt. Sie änderte sich mit der Zahl der Durchschläge, da sich offenbar γ ändert. Deshalb wurden zu Beginn jeder Meßreihe 100 Durchschläge ausgeführt, wodurch sich ein konstanter Wert der Durchbruchspannung einstellte, dessen Änderung während längerer Zeit kleiner als 0,5% war, wenn nur die weiteren Durchschläge in zeitlich konstanten Abständen folgten.

II. Messungen des Stromanstieges in Luft

a) Messungen bei starker Einstrahlung ($pd = 136$, $U_D = 6950$ V)*. Die Fremdstromdichte i_0 wurde zu

$$i_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{A}, \qquad n_0 = 7{,}5 \cdot 10^{7}\ \text{Elektronen/sec}$$

gemessen, und zwar in folgender Weise:

Die Kathode wurde durch das Quarzfenster Q (Fig. 1) mit UV-Licht bestrahlt und der gasverstärkte stationäre Strom mit einem Gleichstromverstärker gemessen; durch Umrechnung mittels der α-Werte[3] läßt sich die Primärelektronenausbeute i_0 bestimmen. i_0 zeigte sich als abhängig von der Zahl der Durchschläge im Gas. Die Änderung von i_0 während einer Meßreihe, in deren Verlauf eine große Zahl von Durchschlägen ausgeführt wurde, betrug etwa 1:3.

Man spricht von starker Einstrahlung, sobald während eines (durch den Nachlieferungsprozeß bestimmten) Generationsabstandes τ viele Primärelektronen neu ausgelöst werden. Bei dem angegebenen i_0-Wert beträgt der zeitliche Abstand der Primärelektronen $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ sec, ist also sicher klein gegen den Generationsabstand, der bei Photonachlieferung (γ_L) etwa 10^{-7} sec beträgt und bei Nachlieferung durch Ionen (γ_+) noch um einen Faktor 100 größer ist.

* $E_D/p = 51{,}1$, $\alpha d = 8{,}6$ (p wurde auf 20° C reduziert).

[3] Masch, K.: Arch. Elektrotechn. **26**, 587 (1932).

Die erhaltenen Meßkurven ergeben einen Verlauf, wie ihn Fig. 3 zeigt. Sie läßt einen nahezu linearen Anstieg erkennen — die Fluktuation in der Stromsteigung ist offenbar in der variablen Nachlieferung zu suchen —, an den sich ein rascher Anstieg nach etwa 20 bis 25 μsec anschließt.

Um den Vergleich dieser Meßkurven mit den Berechnungen zu führen und daraus auf den Nachlieferungsmechanismus zu schließen, wurde der lineare Anstieg herangezogen. Bei starker Einstrahlung gilt für den Strom im Außenkreis[4]

$$i(t) = \begin{cases} \dfrac{i_0 e^{\alpha d}}{1-\mu}\left[1 - \mu \exp\left(\dfrac{\mu-1}{\mu}\cdot\dfrac{t}{\tau}\right)\right], & \mu \neq 1 \\ i_0 e^{\alpha d}\left(1 + \dfrac{t}{\tau}\right), & \mu = 1\,. \end{cases} \tag{3}$$

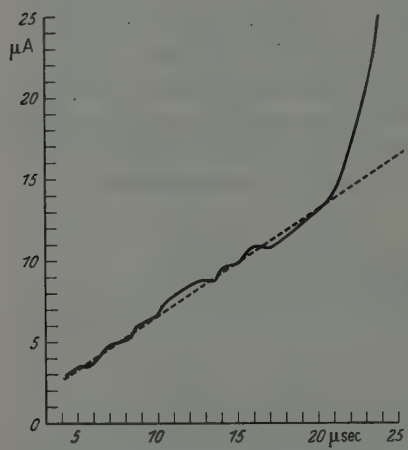


Fig. 3. Stromanstiege beim statischen Durchschlag in Luft ($pd = 136$, $U_D = 6950$ V) bei starker Fremdeinstrahlung ($n_0 = 7{,}5 \cdot 10^7$ Elektronen/sec). Es zeigt sich, daß zu einer bestimmten Zeit der Strom infolge Raumladung stärker als linear wächst. Die Neigung des linearen Teils $a = \frac{i_0 e^{\alpha d}}{\tau}$ deutet auf Photonachlieferung hin. Die Fluktuation ist durch Schwankungen in der Nachlieferung zu erklären, denn das Verstärkerrauschen beträgt umgerechnet auf obigen Strommaßstab $7 \cdot 10^{-8}$ A

Die theoretische Steigung a bei $\mu = 1$ ergibt sich hieraus zu

$$a = \frac{i_0}{\tau} e^{\alpha d}. \tag{4}$$

i_0 und $e^{\alpha d}$ sind bekannt, aus dem Vergleich mit der Beobachtung läßt sich nun τ bestimmen.

Von 10 Meßkurven sind die Steigungen bestimmt und gemittelt worden; es ergab sich $a = 0{,}64 \pm 0{,}11$ A/sec. Diese Streuungen der gemessenen Steigungen um einen Mittelwert sind auf eine Änderung von i_0 während der Meßreihe zurückzuführen; denn sie liegen in derselben Größenordnung wie die Änderungen in i_0 während einer i_0-Messung.

Mit der Formel (4) ergibt sich nun für den Generationsabstand

$$\tau = 1 \cdot 10^{-7}\ \text{sec},$$

ein Wert, der auf γ_L-Nachlieferung hindeutet und der auch bei den Messungen mit schwacher Einstrahlung erhalten wird (s. S. 571). Es ist bemerkenswert, daß der Generationsabstand τ etwas größer als die Elektronenlaufzeit τ_- ist, die sich aus den Nebelkammermessungen[5]

[4] Siehe z. B. RAETHER, H.: Z. angew. Phys. **5**, 211 (1953).
[5] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. **22**, 73 (1949).

für $E/p = 51$ zu $\tau_- = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$ sec bestimmen läßt. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit den Messungen der Anstiegszeit der Elektronenkomponente[6] in Luft und läßt sich dadurch deuten, daß das Maximum der Elektronendichte einer Lawine langsamer als die Frontelektronen läuft.

Es war bei der Besprechung von Fig. 3 bereits kurz erwähnt worden, daß sich bei allen gemessenen Kurven an den linearen Anstieg nach etwa 25 μsec ein viel schnelleres Wachstum des Stromes anschließt. Die Abschätzung im Anhang II zeigt, daß frühestens nach 3 bis 15 msec eine Abweichung von $+50\%$ vom linearen Anstieg als Auswirkung der Zusatzspannung zu verstehen ist. Aus diesem Grunde muß die Abweichung der Meßkurven vom linearen Anstieg im Verlauf der Entladung selbst begründet sein und wird als Wirksamwerden einer Raumladungsverzerrung des angelegten Feldes gedeutet, die den Durchschlag hervorruft.

Für die Art der hier benutzten Meßmethode ist es charakteristisch, daß kein absoluter Zeitmaßstab für die gemessenen Stromverläufe angegeben werden kann; denn es fehlt die Kenntnis von $t = 0$. Es liegt nur ein relativer Zeitmaßstab vor. Die gemessenen Stromverläufe werden durch Parallelverschiebung längs der Zeitachse mit dem theoretischen linearen Anstieg [Gl. (3)] optimal zur Deckung gebracht. Auf diese Weise wird der absolute Zeitmaßstab in der gezeigten Figur gewonnen.

b) Messungen bei schwacher Einstrahlung ($pd = 105$, $U_D = 5775$ V)*. Die UV-Einstrahlung wurde mit einer Blende auf

$$i_0 = 3{,}3 \cdot 10^{-16}\ \text{A}, \quad n_0 = 2 \cdot 10^3\ \text{Elektronen/sec}$$

reduziert, d.h. durchschnittlich wurde im Zeitraum von $1/n_0 = 500$ μsec ein Primärelektron ausgelöst. Diese Zeit ist groß gegen die Aufbauzeit der Entladung; also ist die Bedingung für schwache Einstrahlung, daß nämlich nur ein einzelnes Elektron die Entladung gezündet hat, erfüllt.

Von den erhaltenen Meßkurven sind in Fig. 4 und 5 zwei Beispiele dargestellt. Diese Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie Fig. 3. Wie im Anhang I abgeleitet wird, ist der Stromanstieg bei einer durch ein Startelektron hervorgerufenen Zündung durch

$$i(t) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{\varepsilon e^{\alpha d}}{\tau^2 \tau_+ \alpha d} \left[t^2 (\alpha d - 1) + 2\tau_+ t - \tau \tau_+\right), & 0 \leq t \leq \tau_+ \\ \dfrac{\varepsilon e^{\alpha d}}{\tau^2} \left[2t - \tau_+ \left(1 - \dfrac{1}{\alpha d}\right)\right], & \tau_+ \leq t \end{array} \right\} \tag{5}$$

gegeben.

---

* $E_D/p = 55{,}0$, $\alpha d = 9{,}5$.

[6] Vogel, J.K.: Z. Physik 148, 355 (1957).

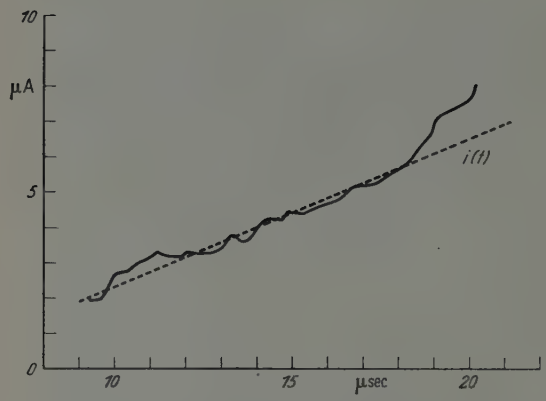


Fig. 4

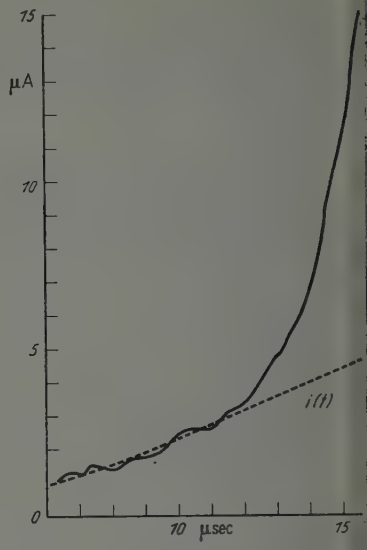


Fig. 5

Fig. 4 und 5. Stromanstiege beim statischen Durchschlag in Luft ($pd = 105$, $U_D = 5775$ V), Zündung durch ein einzelnes Startelektron. $i(t)$ ist die berechnete Abhängigkeit des Stromes von der Zeit (Rauschen: $7 \cdot 10^{-8}$ A)

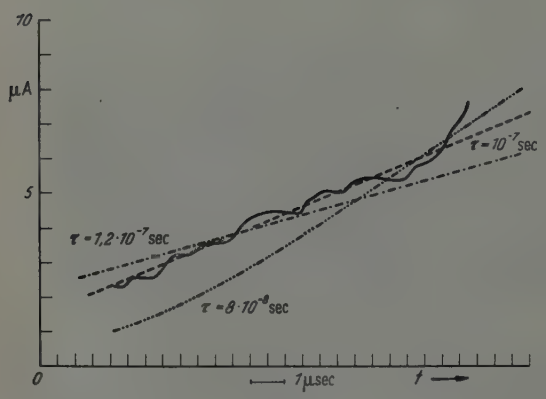


Fig. 6

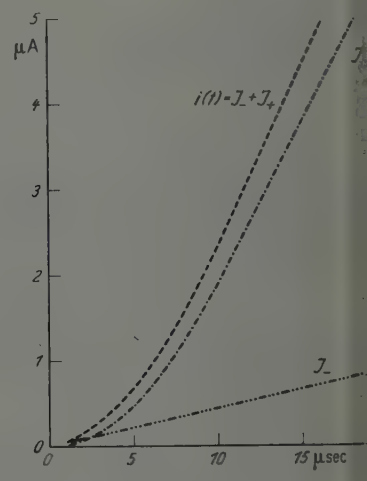


Fig. 7

Fig. 6. Zur Bestimmung von τ: Vergleich einer Meßkurve (ausgezogen) mit den theoretischen Verläufen (gestrichelt, τ als Parameter). Die Messung wird mit $\tau = 10^{-7}$ sec am besten wiedergegeben

Fig. 7. Der theoretische Stromverlauf $i(t)$ mit den Komponenten Elektronenstrom J_- und Ionenstrom J_+ verläuft bis $\tau_+ = 10$ μsec parabolisch, dann linear

Um den Vergleich mit den Messungen führen zu können, ist die Kenntnis von αd, τ_+ und τ notwendig. Hiervon ist αd bekannt, τ_+ ist aus den Messungen der Ionenkomponente von Elektronenlawinen[7] zu entnehmen: unter den vorliegenden Bedingungen ergibt sie sich zu $\tau_+ = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ sec.

Um den Generationsabstand τ bestimmen zu können, wurde unter Anwendung von Gl. (5) die beobachtete mit der theoretischen Kurve durch Variation von τ zur Deckung gebracht, wie in Fig. 6 gezeigt wird. Es ergibt sich aus diesem Vergleich, daß

$$\tau = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ sec} \pm 10\%$$

diese Meßkurve sowie alle beobachteten Stromverläufe am besten wiedergibt. Gl. (5) lautet jetzt

$$i(t) = \begin{cases} 1{,}9 \cdot 10^4 t^2 + 4{,}5 \cdot 10^{-2} t \ (A), & 0 \leq t \leq \tau_+ \\ 0{,}425\, t - 1{,}9 \cdot 10^{-6} \quad (A), & \tau_+ \leq t. \end{cases} \tag{6}$$

Diese Funktion (6) ist mit ihren beiden Komponenten, dem Elektronenstrom J_- und dem Ionenstrom J_+ (s. Anhang I), in Fig. 7 dargestellt und in Fig. 4 und 5 eingetragen.

Wie in Fig. 4 und 5 deutlich wird, zeigen auch hier die Meßkurven genau wie bei starker Einstrahlung eine Abweichung von dem berechneten Verlauf nach höheren Stromwerten hin. Die Abweichung von $+50\%$ über den theoretischen Wert wurde zwischen 5 und 20 µsec beobachtet (Fig. 4: 20 µsec, Fig. 5: 13 µsec). Die Abschätzung im Anhang II zeigt jedoch, daß diese Abweichung für 90% aller Meßkurven — sollte sie eine Auswirkung der Zusatzspannung sein — erst nach 35 µsec eintreten dürfte. Aus diesem Grunde ist auch hier das schnellere Anwachsen des Stromes als Auswirkung einer Raumladungsverzerrung zu deuten.

Der absolute Zeitmaßstab in den gezeigten Figuren wird wie im vorigen Abschnitt dadurch gewonnen, daß die berechnete Kurve $i(t)$ mit den gemessenen Stromverläufen optimal zur Deckung gebracht wird.

c) Abreißende Lawinenketten. Kurz bevor die Spannung an der Funkenstrecke so weit gestiegen war, daß ein Durchschlag stattfand, beobachtet man Stromanstiege, die nach einer gewissen Zeit wieder auf den Wert Null absinken, siehe Fig. 8. Sie müssen als eine Folge von Lawinengenerationen gedeutet werden, bei der die Zahl der pro Generation ablaufenden Lawinen im vorliegenden Fall aus statistischen Gründen wieder abnimmt, d.h. es handelt sich um sog. abreißende

[7] Vogel, J. K.: Siehe Fußnote 6 auf S. 569.

Lawinenketten. Der Stromanstieg dieser abreißenden Lawinenketten ist für die längerlebigen der gleiche wie bei den zur Zündung führenden Ketten. Dieses wird in Fig. 8 deutlich, in der der gemessene Stromverlauf einer Kette mit der für zündende Entladungen gerechneten Funktion $i(t)$ [Gl. (6)] verglichen ist. Auch theoretisch läßt sich diese Eigenschaft der langen Ketten deuten: Für r-gliedrige Ketten ($\mu = 1$) gilt[8]

$$\overline{m}(k, r) = \left(2k - 1 + \frac{k}{r}\right)\left(1 - \frac{k}{r+1}\right), \tag{7}$$

das ist die mittlere Zahl der in einer Lawinenkette (von r Generationen Dauer) in der k-ten Generation neu auftretenden Lawinen. Für $k \ll r$

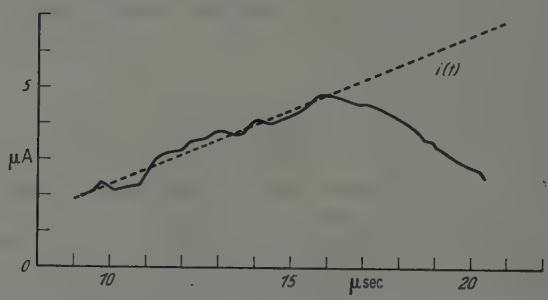


Fig. 8. Abreißende Lawinenkette. Die Entladung ist kurz vor der Zündung ($\mu = 0{,}97$ bis $0{,}98$). $i(t)$ ist der für zündende Entladungen berechnete Stromverlauf

(d.h. die anfängliche Entwicklung einer langen Kette wird betrachtet) folgt aus (7)

$$\overline{m}(k, r) = 2k - 1, \quad k \ll r.$$

Das ist dieselbe Funktion wie sie zur Berechnung des Stromes einer zur Zündung führenden Entladung benutzt wird (Anhang I, Gl. (11)], so daß der gleiche Stromanstieg wie in Gl. (5) herauskommt.

Bei der Beobachtung der Lawinenketten war die Differenz $U_D - U$ nicht mehr meßbar (< 5 V), daher kann keine Aussage über das μ gemacht werden, das den Ablauf der Kette bestimmt hat. Es ist jedoch auf folgende Weise möglich, eine Aussage über μ zu gewinnen: Mit $\overline{m}(k, r)$ aus Gl. (7) ergibt die Berechnung des Stromes für Lawinenketten, die analog zu Anhang I durchgeführt wurde, hier aber nicht mitgeteilt wird, für die Zeit t_m des Strommaximums einer Lawinenkette den Wert

$$t_m = \frac{\tau_+}{2}\left(1 - \frac{1}{\alpha d}\right) + \frac{\tau r}{2}. \tag{8}$$

[8] LEGLER, W.: Z. Physik **140**, 221 (1955). Im oben angeführten Literaturzitat liegt an dieser Stelle ein Druckfehler vor [Gl. (39)].

Mit $t_m = 15$ µsec (Fig. 8) folgt $r = 200$. Die Wahrscheinlichkeit K_{200} [9], daß eine Lawinenkette mindestens 200 Generationen erreicht, und die mittlere Wartezeit $T_w = \frac{1}{n_0 \cdot K_{200}}$ auf eine solche Kette bei einer Einstrahlung von $n_0 = 2 \cdot 10^3$ Elektronen pro Sekunde sind in folgender Tabelle aufgeführt:

μ	K_{200}	T_w (sec)
0,90	$8 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^6$
0,97	$7 \cdot 10^{-5}$	7
0,98	$4 \cdot 10^{-4}$	1,3
0,99	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	0,3
1,00	$5 \cdot 10^{-3}$	0,1

Die beobachteten Abstände solcher Ketten von etwa 200 Generationen Dauer waren stets einige Sekunden. Es kann daher mit einem μ von etwa 0,97 bis 0,98 gerechnet werden.

III. Messungen in Methan

$(pd = 61{,}5\,,\ U_D = 3660\,\mathrm{V})$ *

Es sollte rein informatorisch versucht werden, auch in Methan das Anwachsen des Stromes bis zum Durchschlag zu beobachten. Die Messungen wurden bei kleiner Einstrahlung durchgeführt; es wurde ohne Verzögerungskabel gearbeitet.

Die beobachteten Stromanstiege deuten auf γ_L-Nachlieferung hin mit einem Generationsabstand τ von $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ sec, woraus sich für Methan $(E/p = 60)$ $v_- = 1{,}4 \cdot 10^7\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$ ergibt.

Fig. 9 zeigt einen zum Durchschlag führenden Stromverlauf und einige Ketten. Der deutlich sichtbare Zusammenbruch der Hochspannung (senkrechter Abfall, ganz rechts in der Figur) nach 0,8 µsec zeigt, daß ein Durchschlag stattgefunden hat (das Plateau rührt von der Übersteuerung des Verstärkers her). Außer diesen Stromanstiegen, die auf γ_L hinweisen, wurden aber auch zum Durchschlag führende Stromanstiege mit einer Anstiegszeit, die kleiner oder gleich der Anstiegszeit des Verstärkers ist, beobachtet. Ihre Deutung ist nur mit der Annahme eines Kanalaufbaues möglich (Fig. 10), weil ein derartig steiler Anstieg des Stromes nicht als Townsend-Aufbau zu verstehen ist. Die Aufbauzeit dieses Kanals ist 0,3 µsec (Fig. 10). Es ist wahrscheinlich, daß sich an den γ_L-Anstieg in Fig. 9 ein Kanal anschließt, weil auch hier die Aufbauzeit sehr kurz ist: Es sind zuerst einige Lawinen

* $E_D/p = 60$.

[9] LEGLER, W.: Siehe Fußnote 8 auf S. 572.

abgelaufen, die durch Photoeffekt Nachfolger erzeugten. Nach etwa 7 Generationen erreichte eine Lawine die kritische Verstärkung[10] und

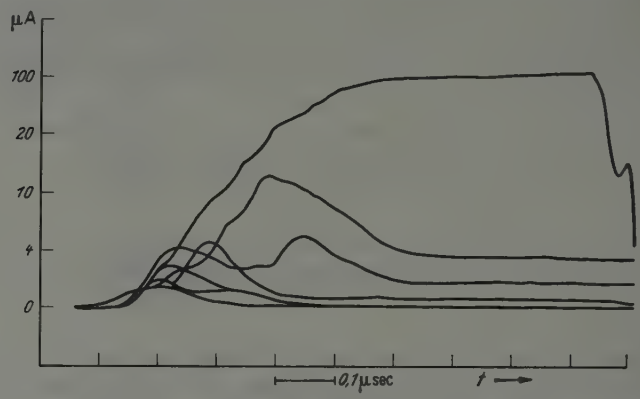


Fig. 9. γ_L-Ketten und ein γ_L-Stromanstieg in Methan ($pd = 61{,}5$, $U_D = 3660$ V). Übersteuerung des Verstärkers bei 100 μA; Durchschlag am senkrechten Abfall (rechts) nach 0,8 μsec zu erkennen (Rauschen: 0,15 μA)

bildete sich in einen Kanal um (Mehrlawinen-Kanalaufbau). Dieser Effekt ist statistisch zu verstehen: In Fig. 10 erreichte bereits die erste

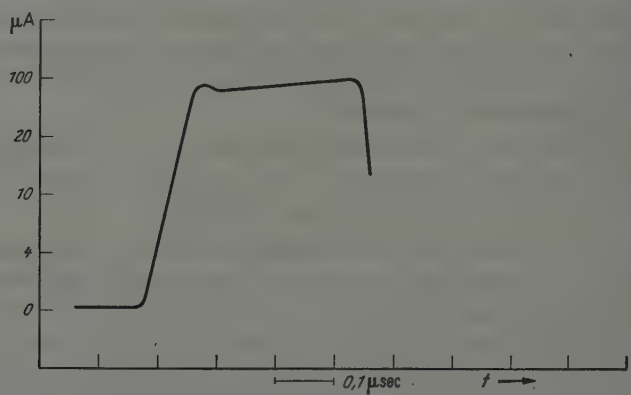


Fig. 10. Kanalaufbau im Methan. Durchschlag nach 0,3 μsec (Rauschen: 0,15 μA)

Lawinengeneration die kritische Verstärkung und führte über einen Kanal zum Durchschlag der Entladungsstrecke.

Diese Arbeit wurde im Rahmen einer Diplom-Arbeit im Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg angefertigt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr. H. RAETHER, danke ich für die Stellung des Themas und das ständige Interesse an dieser Arbeit; Herrn Dipl.-Phys. W. LEGLER möchte ich ebenfalls meinen Dank für viele wertvolle Diskussionen aussprechen.

---

[10] RAETHER, H.: Ergebn. exakt. Naturw. a. a. O., S. 105.

Anhang I

Berechnung des Stromanstieges bei kleiner Einstrahlung

Für die mittlere Zahl $\overline{m}$ der in der k-ten Generation neu auftretenden Lawinen gilt[11]

$$\overline{m}(k) = \frac{\mu^{2k-1} - 1}{\mu^{k-1}(\mu - 1)}, \quad \mu > 1. \tag{9}$$

Ist τ die Zeitkonstante des Nachlieferungsprozesses, d.h. der Generationsabstand, so gilt

$$k = t/\tau. \tag{10}$$

Der Strom $i(t)$ in der Entladungsstrecke ist proportional der mittleren Zahl der zur Zeit t in der Entladungsstrecke laufenden Lawinen; die Beziehung (9) kann also mit (10) als Gesetz für das zeitliche Anwachsen des Stromes in der Entladungsstrecke aufgefaßt werden. Für $\mu = 1$ erhält man

$$\lim_{\mu \to 1} \overline{m}(k) = 2k - 1. \tag{11}$$

Im folgenden soll eine Abschätzung für den Strom als Funktion der Zeit mit den Voraussetzungen $\mu = 1$, $\tau \ll \tau_+$ (γ_L — Nachlieferung), $\tau_- \ll \tau_+$ (in Luft gilt $\tau_+/\tau_- = 100$ bei $E/p = 50$), $\exp \alpha d \gg 1/\alpha d$ und $\exp \alpha d \gg 1$ gegeben werden. Es wird mit dem statistischen Mittelwert der Zahl der Lawinen, die in der k-ten Generation neu auftreten, gerechnet. Eine Raumladung wird nicht berücksichtigt.

α) Elektronen-Komponente. Der zeitliche Ablauf des Elektronenstromes i_- einer einzigen Lawine ist durch

$$i_-(t) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{\tau_-} \cdot \exp \alpha v_- t, & 0 \leq t \leq \tau_- \\ 0 \quad , & \tau_- \leq t \end{cases} \tag{12}$$

gegeben[12]. Es wird mit dem Mittelwert $\overline{i}_-$ dieses Stromes während eines Generationsabstandes gerechnet:

$$\overline{i}_- = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau_-} i_-(t)\, dt, \tag{13}$$

$$\overline{i}_- = \begin{cases} \frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau \alpha d}, & 0 \leq t \leq \tau_- \\ 0 \quad , & \tau_- \leq t. \end{cases} \tag{14}$$

---

[11] Legler, W.: Siehe Fußnote 8 auf S. 572.
[12] Schmidt, K. J.: Z. Physik **139**, 251 (1954).

In der k-ten Generation entstehen $\overline{m}(k)$ Lawinen; von den Lawinen der vorigen Generationen befinden sich keine Elektronen mehr in der Entladungsstrecke, weil die Ungleichung $\tau \geqq \tau_-$ immer erfüllt ist:

1. $\tau = \tau_+ \gg \tau_-$ bei γ_+,
2. $\tau \cong \tau_-$ bei γ_L.

Es müssen also in der k-ten Generation nur die Elektronen der gerade laufenden Lawinen berücksichtigt werden. Mit (10), (11) und (14) ergibt sich die Elektronenkomponente J_- des Stromes zu

$$J_- = \frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau \alpha d} (2t/\tau - 1). \tag{15}$$

β) Ionen-Komponente. Der zeitliche Ablauf des Ionenstromes $i_+(t)$ einer einzelnen Lawine ist durch

$$i_+(t) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{\tau_+} \exp \alpha v_- t & , \quad 0 \leqq t \leqq \tau_- \\ \frac{\varepsilon}{\tau_+} (\exp \alpha d - \exp \alpha v_+ t), & \tau_- \leqq t \leqq \tau_+ \\ 0 \quad \ldots & , \quad \tau_+ \leqq t \end{cases} \tag{16}$$

gegeben[13]. Der Mittelwert $\bar{i}_+$ über die Zeit $\tau_- + \tau_+$ ist

$$\bar{i}_+ = \frac{1}{\tau_- + \tau_+} \left\{ \int_0^{\tau_-} \frac{\varepsilon}{\tau_+} \exp \alpha v_- t \, dt + \int_{\tau_-}^{\tau_+} \frac{\varepsilon}{\tau_+} (\exp \alpha d - \exp \alpha v_+ t) \, dt \right\}. \tag{17}$$

Die Auswertung mit den oben genannten Vernachlässigungen ergibt

$$\bar{i}_+ = \begin{cases} \frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau_+} \left(1 - \frac{1}{\alpha d}\right), & 0 \leqq t \leqq \tau_+ \\ 0 \quad , & \tau_+ \leqq t. \end{cases} \tag{18}$$

Wegen $\tau \ll \tau_+$ befinden sich in der k-ten Generation außer den Ionen, die in dieser Generation neu gebildet wurden, auch noch die Ionen aller vorigen Generationen in der Entladungsstrecke, und zwar dann, wenn von den Ionen der ersten Generationen noch keine abgewandert sind. Während einer Ionenlaufzeit τ_+ sind τ_+/τ Generationen abgelaufen. Die in der k-ten Generation in der Entladungsstrecke befindlichen Ionen werden betrachtet. Es müssen zwei Fälle unterschieden werden:

1. $k \leqq \frac{\tau_+}{\tau}$. Alle Ionen, die bis zur k-ten Generation gebildet wurden, sind noch in der Entladungsstrecke.
2. $k \geqq \frac{\tau_+}{\tau}$. Alle Ionen bis zur $\left(k - \frac{\tau_+}{\tau}\right)$-ten Generation sind bereits abgewandert.

---

[13] SCHMIDT, K. J.: Siehe Fußnote 12 auf S. 575.

Es muß jetzt eine Summation aller Ionen, die sich noch in der Funkenstrecke befinden, erfolgen. Mit Hilfe von (11) und (18) ergibt sich der Ionenstrom J_+ zu

$$\left.\begin{aligned} J_+ &= \frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau_+}\left(1-\frac{1}{\alpha d}\right)\cdot \sum_{\bar{k}}^{k}(2\nu-1), \\ \bar{k} &= \begin{cases} 1 \quad , & k \leq \frac{\tau_+}{\tau} \\ k-\frac{\tau_+}{\tau}, & k \geq \frac{\tau_+}{\tau}. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Mit $k = t/\tau$ und $\sum_{\bar{k}}^{k}(2\nu-1) = \sum_{1}^{k} - \sum_{1}^{\bar{k}-1} = k^2 - (\bar{k}-1)^2$ folgt:

$$J_+ = \left\{\begin{aligned} &\frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau_+ \tau^2}\left(1-\frac{1}{\alpha d}\right) t^2 && 0 \leq t \leq \tau_+ \\ &\frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau^2}\left(1-\frac{1}{\alpha d}\right)(2t-\tau_+), && \tau_+ \leq t. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

γ) Gesamtstrom. Der Gesamtstrom $i(t)$ ist die Summe des Elektronen- und Ionenstromes:

$$i(t) = J_- + J_+. \tag{21}$$

Mit (15) und (20) ergibt sich schließlich der Strom, der im Außenkreis gemessen wird:

$$i(t) = \left\{\begin{aligned} &\frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau^2 \cdot \tau_+ \cdot \alpha d}\left[t^2(\alpha d-1)+2\tau_+ t-\tau\tau_+\right], && 0 \leq t \leq \tau_+ \\ &\frac{\varepsilon \exp \alpha d}{\tau^2}\left[2t-\tau_+\left(1-\frac{1}{\alpha d}\right)\right], && \tau_+ \leq t. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Der stetige Übergang beider Funktionen ineinander bei $t = \tau_+$ ist gewährleistet. Mit $t = \tau_+$ ergeben beide Funktionen (22) den Wert

$$i(\tau_+) = \frac{\varepsilon \tau_+ \exp \alpha d}{\tau^2}\left(1+\frac{1}{\alpha d}\right). \tag{23}$$

Anhang II

Einfluß der Zusatzspannung

a) Kleine Einstrahlung. Wie im Text erwähnt wurde, kann der beobachtete Stromanstieg dadurch entstanden sein, daß das Startelektron nicht genau zu dem Zeitpunkt ausgelöst worden ist, als die Gesamtspannung an der Entladungsstrecke den Wert U_D (also $\mu = 1$) erreichte. Es könnte vielmehr das Startelektron bei $U > U_D$ abgelaufen, mithin der Stromanstieg bei $\mu = 1 + \varepsilon$, $\varepsilon > 0$ vor sich gegangen

sein. Die Folge davon ist, daß eine Abweichung von dem mit $\varepsilon = 0$ berechneten Stromverlauf eintritt, und zwar in um so kürzerer Zeit, je größer ε ist. Das zeigt die folgende Rechnung:

Entwickelt man Gl. (9)

$$\overline{m}(k) = \frac{\mu^{2k-1} - 1}{\mu^{k-1}(\mu - 1)}, \quad \mu = 1 + \varepsilon, \quad \varepsilon > 0$$

nach ε, so folgt, wenn man die vierte und alle höheren Potenzen in ε vernachlässigt und $k = \frac{t}{\tau}$ setzt,

$$\overline{m}(t, \varepsilon) = \left(2\frac{t}{\tau} - 1\right)\left(1 + \frac{t^2 \varepsilon^2}{6\tau^2}\right). \tag{24}$$

Das Glied $\frac{t^2 \varepsilon^2}{6\tau^2}$ in (24) gibt die durch $\varepsilon \neq 0$ bewirkte Abweichung vom berechneten Stromverlauf an (in Anhang I war mit $\lim_{\varepsilon \to 0} \overline{m}(t, \varepsilon)$ gerechnet worden).

Man kann also aus Gl. (24) zu jedem ε die Zeit t_{50} berechnen, nach welcher der Stromanstieg von dem für $\varepsilon = 0$ berechneten Verlauf um z.B. $+50\%$ abweicht. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt ($t = 0$ ist die Startzeit des zündenden Elektrons):

Tabelle 1

ε	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$
t_{50} (μsec)	580	160	60	35	25

Die Abweichung des beobachteten vom berechneten Verlauf des Stromanstieges könnte also so erklärt werden, daß die die Stromanstiege auslösenden Elektronen, die bei einer Einstrahlung von $n_0 = 2 \cdot 10^3\ \text{sec}^{-1}$ im Mittel alle 500 μsec ablaufen, bei einem $\mu = 1 + \varepsilon$, $\varepsilon > 0$ gestartet sind. Auf Grund der Tatsache, daß die Zündwahrscheinlichkeit[14]

$$p = 1 - 1/\mu \tag{25}$$

mit zunehmendem μ gegen 1 geht, kann man berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit $(1 - Z)$ bei vorgegebenem ε Stromanstiege oberhalb dieses Wertes von ε noch zu beobachten sind. Es ergibt sich Tabelle 2,

Tabelle 2

Z	1%	10%	55%	90%	99%
ε	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$

[14] LEGLER, W.: Siehe Fußnote 8 auf S. 572.

aus welcher hervorgeht, daß z.B. von 10 Oszillogrammen in einem Oszillogramm ε den Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ überschreitet, d.h. mit Tabelle 1 bereits nach $t_{50} = 35$ µsec eine Abweichung von $+50\%$ vom berechneten Stromanstieg ($\varepsilon = 0$) zeigt. Die übrigen 9 Oszillogramme erreichen bei einem $\varepsilon \leq 5 \cdot 10^{-3}$, d.h. später als $t_{50} = 35$ µsec diese Abweichung.

Da die beobachteten Anstiege bereits bei kleineren Zeiten (5 bis 20 µsec) um 50% vom theoretischen Stromverlauf abweichen, wird diese Tatsache wie oben auf den Einfluß der Raumladung zurückgeführt.

Die Rechnung hierzu verläuft in folgender Weise:

Zur Zeit $\zeta = 0$ liege die Spannung $U_1 + U_2(0) = U_D$ an der Entladungsstrecke ($\mu = 1$). Die Zeitabhängigkeit von $\mu(\zeta) = 1 + \varepsilon(\zeta)$ ergibt sich aus der zeitabhängigen Zusatzspannung [Gl. (1)]

$$U_2(\zeta) = U_0 - U_0 \zeta / R_2 C_2 \quad \text{für} \quad \zeta \ll R_2 C_2 .$$

Die Spannungsänderung an der Funkenstrecke $\Delta U(\zeta)$ beträgt dann

$$\Delta U(\zeta) = U_0 \zeta / R_2 C_2 = 1{,}5 \cdot \zeta \quad (U_0 = 300\ \text{V}, R_2 C_2 = 200\ \text{sec}) .$$

Mit

$$\mu(\zeta) = e^{\Delta(\alpha d)} = e^{\Delta U(\zeta) G / U_D} \approx 1 + \Delta U(\zeta) G / U_D$$

folgt

$$\varepsilon(\zeta) = \Delta U(\zeta) G / U_D = \zeta / T , \qquad T = 90\ \text{sec} . \tag{26}$$

[$\Delta(\alpha d)$ wird aus der Jodlbauerschen Formel $\alpha/p = f(E/p)$ gewonnen; T ergibt sich aus $U_D = 5775$ V, $G = 42{,}0$.]

Die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, daß es die Entladung zündet, ist [Gl. (25)]:

$$p(\zeta) = \varepsilon(\zeta) , \quad \varepsilon \ll 1 .$$

Mit (26) folgt

$$p(\zeta) = \zeta / T . \tag{27}$$

Starten n_0 Elektronen/sec an der Kathode, so ist die Wahrscheinlichkeit $Z(\zeta)$, daß die Entladungsstrecke in dem Zeitintervall $0 \ldots \zeta$ gezündet hat, gegeben durch die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} dZ(\zeta) &= [1 - Z(\zeta)]\, n_0 p(\zeta)\, d\zeta \\ Z(0) &= 0 . \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$Z(\zeta) = 1 - e^{-n_0 \int_0^{\zeta} p(\eta)\, d\eta} ; \tag{29}$$

mit (26) und (27) folgt

$$\left.\begin{aligned} Z(\zeta) &= 1 - e^{-\frac{n_0}{2T}\zeta^2} \\ Z(\varepsilon) &= 1 - e^{-\frac{n_0 T}{2}\varepsilon^2} = 1 - \exp(-9 \cdot 10^4\, \varepsilon^2). \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Aus dieser Gl. (30) wurde die Tabelle 2 berechnet.

Der Mittelwert $\bar{\zeta}$ dieser Verteilung ergibt sich zu

$$\bar{\zeta} = \sqrt{\frac{\pi T}{2 n_0}} = 0{,}27 \text{ sec}$$

mit

$$Z(\bar{\zeta}) = 55\,\%.$$

Bei vielen Stromoszillogrammen soll die mittlere Zeit, zu der eine 50%ige Abweichung auftritt, lt. Tabelle 1 und 2 bei $t_{50} = 60$ µsec liegen.

b) Große Einstrahlung. Wird die Zündung durch ein einziges Elektron ausgelöst, so ist es sinnvoll, für dieses Elektron eine Zündwahrscheinlichkeit $p(\zeta)$ anzugeben, wie es eben geschehen ist. Tragen jedoch viele Elektronen zur Zündung der Entladungsstrecke bei und wird ein bestimmtes Elektron betrachtet, so hängt die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Elektron die Funkenstrecke zündet, natürlich noch davon ab, was bereits durch seine Vorgänger in der Entladungsstrecke bewirkt wurde und was durch seine Nachfolger geschehen wird. Eines ist jedoch sicher, daß nämlich die Einflüsse der anderen Elektronen die Zündwahrscheinlichkeit für das betrachtete Elektron nur vergrößern können. Wird hier die Rechnung mit der Zündwahrscheinlichkeit $p(\zeta)$ des vorigen Abschnittes durchgeführt, so kann die Abschätzung also höchstens Werte für t_{50} liefern, die ungünstiger liegen, da mit einer zu kleinen Zündwahrscheinlichkeit gerechnet wurde.

Es ergibt sich die Tabelle 3, die wie oben zu interpretieren ist:

Tabelle 3

Z	ε	t_{50}(msec)
1%	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	53
10%	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	15
53%	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	6
90%	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	3
99%	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	2

Da die beobachteten Stromanstiege eine 50%ige Abweichung bereits bei 25 µsec zeigen, muß auch hier der beobachtete schnelle Anstieg des Stromes im Verlauf der Entladung selber begründet sein und als Einfluß der Raumladung gedeutet werden.

Zur Berechnung von t_{50} wurde Gl. (3) mit $\mu = 1 + \varepsilon$ nach ε entwickelt:

$$i(t, \varepsilon) = i_0 e^{\alpha d} \left[1 + \frac{t}{\tau} + \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{t}{\tau} \right)^2 + \frac{\varepsilon^2}{6} \left(\frac{t}{\tau} \right)^3 \right]. \tag{31}$$

Ein Vergleich mit $i(t, \varepsilon = 0)$ ergibt aus ε die Zeit t_{50}, zu der die Funktion (31) um 50% vom berechneten Stromverlauf abweicht. Weiter ist $U_D = 6950$ V, $G = 42{,}5$ und $n_0 = 7{,}5 \cdot 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$ zur Berechnung benutzt worden. Daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \zeta / T, \quad T = 110\ \mathrm{sec}, \\ Z(\varepsilon) &= 1 - \exp(-4 \cdot 10^9\, \varepsilon^2), \\ \bar{\zeta} &= 1{,}5\ \mathrm{msec}, \quad Z(\bar{\zeta}) = 53\,\%. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Tabelle 3 wurde aus Gl. (31) und (32) berechnet.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 582—592 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Heidelberg

Zur Theorie des α-Zerfalls

(insbesondere der Kerne in der Umgebung von Pb^{208})*

Von

HANS JÖRG MANG

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 23. April 1957)

Es wird ein Verfahren angegeben, die Zerfallskonstante des α-Zerfalls mit Hilfe der Wellenfunktionen des Anfangskerns, des Restkerns und des α-Teilchens zu berechnen. Die so gewonnene Formel wird mit Schalenmodellwellenfunktionen ausgewertet und die Zerfälle $Po^{211} \xrightarrow{\alpha} Pb^{207}$ $Po^{212} \xrightarrow{\alpha} Pb^{208}$ werden diskutiert.

Einleitung

Die Gamowsche Formel[1] für die Zerfallskonstante des α-Zerfalls kann man, wie M. BORN[2] und H. CASIMIR[3] gezeigt haben, durch ein Verfahren gewinnen, das der Diracschen Störungsrechnung nachgebildet ist. Dabei betrachtet man ein α-Teilchen in einem vorgegebenen Potential, das man sich von den übrigen Nukleonen erzeugt denkt. Die so gewonnene Formel gibt die Energieabhängigkeit der Zerfallskonstanten (Geiger-Nuttal-Beziehung) gut wieder, erklärt dagegen begreiflicherweise nicht die Feinstruktur des α-Zerfalls, da sie vom Aufbau der Kerne aus einzelnen Neutronen und Protonen vollkommen absieht; d.h. sie vernachlässigt die Tatsache, daß α-Teilchen als Einheiten nicht im Kern vorgebildet sind.

Formeln, die die Kernstruktur berücksichtigen, hat erstmals R. G. THOMAS[4] mit Hilfe der Wigner-Eisenbudschen Resonanztheorie, also mit zeitunabhängigen Gleichungen abgeleitet.

In der vorliegenden Arbeit wird das Casimirsche Verfahren auf ein Vielkörperproblem erweitert und das zeitliche Verhalten einer Gesamtheit von A-Nuleonen (N-Neutronen + Z-Protonen) betrachtet. Dabei zeigt sich, daß man die Zerfallskonstante als ein Produkt von zwei Faktoren schreiben kann. Der eine Faktor ist die auch bei GAMOW auftretende Durchlässigkeit einer Potentialschwelle, der andere Faktor

---

* Vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses für Kernphysik in Bad Nauheim am 11. April 1957.

[1] GAMOW, G.: Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

[2] BORN, M.: Z. Physik **58**, 206 (1929).

[3] CASIMIR, H.: Physica, Haag **1**, 193 (1934).

[4] THOMAS, R. G.: Progr. Theor. Phys. **12**, 253 (1954).

läßt sich deuten, als die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer Konfiguration Restkern + auslaufender Strom von α-Teilchen am Kernrand in der Konfiguration des Ausgangskerns des α-Zerfalls. Mit den allgemeinen Formeln von THOMAS stimmen die so gewonnenen Ausdrücke überein, wenn man die von THOMAS verwendeten Randbedingungen am Kernrand wählt.

§ 1. Die Zerfallskonstante

Wir beschreiben die Gesamtheit von A-Nukleonen durch einen Zustandsvektor (Wellenfunktion) $\Phi(1 \ldots A, t)$. k bedeutet Orts- und Spinkoordinaten des k-ten Nukleons, t ist die Zeit.

$\Phi(1 \ldots A, t)$ genügt einer zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$H\Phi = i\hbar\dot{\Phi}. \tag{1}$$

Den Hamilton-Operator H denken wir uns vorgegeben.

Als Anfangsbedingung verlangen wir $\Phi(1 \ldots A,\ t=0)$ soll den Zustand beschreiben, in dem die A-Nukleonen den Ausgangskern des α-Zerfalls bilden. Für Zeiten $t > 0$ muß die Wahrscheinlichkeit diesen Zustand vorzufinden abgenommen haben; gleichzeitig muß ein Restkern und eine auslaufende Welle von α-Teilchen vorzufinden sein.

Wir setzen zur Lösung von (1) in Analogie zum Casimirschen Ansatz an:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_J^M(1 \ldots A, t) &= a(t)\,\Phi_{J\tau}^M(1 \ldots A, 0) + \sum_{j\sigma L} \int d\varepsilon\, b_{j\sigma L}(\varepsilon, t) \times \\ &\times \chi_\alpha(x_\alpha) \sum_m C(L, j, J; m, M-m)\, Y_L^m\left(\frac{\mathfrak{R}}{R}\right) \varphi_L(\varepsilon, R)\, \Psi_{j\sigma}^{M-m}(x_\varkappa) \\ &a(0) = 1 \qquad b_{j\sigma L}(\varepsilon, 0) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$C(L, j, J; m, M-m)$ ist der Clebsch-Gordan-Koeffizient für die Zusammenkopplung von Drehimpulsen.

J ist der Gesamtdrehimpuls des Systems, von dem wir annehmen können, er sei eine Konstante der Bewegung, τ steht für alle übrigen Quantenzahlen, die den Ausgangskern charakterisieren.

$\chi_\alpha(x_\alpha)$ beschreibt die Struktur des α-Teilchens. x_α steht dabei für die inneren Koordinaten des α-Teilchens (3 Relativkoordinaten und 4 Spinkoordinaten), $\chi_\alpha(x_\alpha)$ gehört sicher zum Drehimpuls 0.

$\mathfrak{R}$ ist die Schwerpunktkoordinate des α-Teilchens bezogen auf den Schwerpunkt des Restkerns und $\varphi_L(\varepsilon, R)\, Y_L^m\left(\frac{\mathfrak{R}}{R}\right)$ beschreibt die Schwerpunktbewegung eines α-Teilchens mit Energie ε und Drehimpuls $(L, m$

im Coulomb-Feld eines $Z-2$-fach geladenen Kerns. $\varphi_L(\varepsilon, R)$ ist so normiert, daß

$$\int_0^\infty \varphi(\varepsilon, R)\, \varphi_L(\varepsilon', R)\, R^2\, dR = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$$

gilt. $\Psi_{j\sigma}^{M-m}(\varkappa)$ ist die Eigenfunktion des Restkerns, j der Drehimpuls des Restkerns und σ sind alle zur Beschreibung des Restkerns noch nötigen Quantenzahlen.

Aus (1) und (2) bekommen wir Gleichungen für $a(t)$ und $b_{j\sigma L}(\varepsilon, t)$, die wir durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} a(t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+F-i\gamma)t}; \quad E_0 = \langle \Phi_{J\tau}^M | H | \Phi_{J\tau}^M \rangle \\ b_{j\sigma L}(\varepsilon, t) &= \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+F-i\gamma)t} - e^{-\frac{i}{\hbar}(E(j\sigma)+E(\alpha)+\varepsilon)t}}{E_0 + F - (E(j\sigma) + E(\alpha) + \varepsilon) - i\gamma} \times \\ &\times \left\langle \chi_\alpha \sum_m C(L, j, J; m, M-m)\, \varphi_L(R)\, Y_L^m\left(\frac{\mathfrak{R}}{R}\right) \Psi_{j\sigma}^{M-m} | H - E_0 | \Phi_{J\tau}^M \right\rangle \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

angenähert lösen können, wenn wir für γ schreiben*:

$$\left.\begin{aligned} \gamma = \pi \sum_{j\sigma L} \Bigg| \frac{\hbar^2}{2m\alpha} \int \Bigg[\overset{*}{\Phi}{}_{J\tau}^M \frac{\partial}{\partial R} \Big(\chi_\alpha \sum C(L, j, J; m, M-m) \times \\ \times \varphi_L(\varepsilon, R)\, Y_L^m\left(\frac{\mathfrak{R}}{R}\right) \Psi_{j\sigma}^{M-m} \Big) - \frac{\partial \dot{\Phi}_{J\sigma}^M}{\partial R} \cdot \chi_\alpha \sum C(L, j, J; m, M-m) \times \\ \times \varphi_L(\varepsilon, R)\, Y_L^m\left(\frac{\mathfrak{R}}{R}\right) \Psi_{j\sigma}^{M-m} \Bigg] dS\, dx_\alpha\, dx_\varkappa \Bigg|^2 \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

mit

$$\varepsilon = E_0(J\tau) - E(j\sigma) - E(\alpha).$$

$E(\alpha)$ innere Energie des α-Teilchens, $E(j\sigma)$ Energie des Restkerns. Für F ergibt sich ein ähnlicher Ausdruck wie für γ. Die exakte Berechnung von F ist aber uninteressant.

Die Oberfläche S ist durch $|\mathfrak{R}| = R_0$ definiert, also $dS = R_0^2\, d\Omega_{\mathfrak{R}}$; dx_α und $dx_\varkappa$ bedeutet Integration über die inneren Koordinaten des α-Teilchens und des Restkerns. Bezüglich der Spinfunktionen sind Skalarprodukte zu bilden. Der Abstand R_0 ist durch die Forderung festgelegt, für $R > R_0$ sollen zwischen α-Teilchen und Restkern nur die

---

* Die Einzelheiten dieser Rechnungen sowie eine Zusammenstellung aller Voraussetzungen finden sich in der schon zitierten Arbeit von CASIMIR. Alle im Zusammenhang mit der Erweiterung auf ein Vielkörperproblem auftretenden Probleme werden in einer folgenden Arbeit ausführlich behandelt.

abstoßenden Coulomb-Kräfte wirken, während für $R < R_0$ die anziehenden Kernkräfte überwiegen sollen.

Wir können (4) in eine übersichtlichere Form bringen wenn wir für $\varphi_L(\varepsilon, R)$ die WKB-Näherung[5] benutzen und eine Funktion $G_{j\sigma L}$ durch folgendes Integral definieren:

$$\left.\begin{aligned} G_{j\sigma L} = \int (\overset{*}{\Phi}{}^M_{J\tau} \chi_\alpha(x_\alpha) \sum_m C(L, j, J; m, M-m) \times \\ \times Y_L^m\left(\frac{\mathfrak{R}}{R}\right) \Psi_{j\sigma}^{M-m}(x_\varkappa)\, d x_\varkappa\, d x_\alpha\, d\Omega_{\mathfrak{R}}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wir bekommen dann für die Zerfallskonstante $\lambda = \frac{2\gamma}{\hbar}$:

$$\left.\begin{aligned} \lambda = \sum_{j\sigma L} e^{-2\int_{R_0}^{R_u} q_L(r)\, dr} \cdot \frac{1}{2\hbar} \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \frac{1}{R_0^2} \frac{1}{R_0 q_L(R_0)} \times \\ \times \left| R_0^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{\partial G_{j\sigma L}}{\partial R}\bigg|_{R_0} \cdot R_0 + \left(1 - R_0 q_L(R_0)\right) G_{j\sigma L}(R_0) \right|^2 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

mit

$$q_L(r) = \sqrt{\left(\frac{2(Z-2)e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \frac{L(L+1)}{r^2} - \varepsilon\right) \frac{2m_\alpha}{\hbar^2}}$$

R_n ist definiert durch

$$q_L(R_u) = 0.$$

Aus (6) lesen wir ab, daß die Übergangswahrscheinlichkeit sich additiv zusammensetzt aus den Übergangswahrscheinlichkeiten in bestimmte Zustände des Endkerns (charakterisiert durch j und σ) durch Emission eines α-Teilchens mit bestimmten Drehimpuls L.

Wie man weiter aus (6) abliest zerfallen diese Übergangswahrscheinlichkeiten in je zwei Faktoren, denen wir einzeln eine anschauliche Deutung geben können. Der erste Faktor, im wesentlichen $e^{-\int q_L dr}$, mißt die Durchlässigkeit des Potentialwalles. Der zweite Faktor ist durch $G_{j\sigma L}$ bestimmt. $G_{j\sigma L}$ ist aber nach (5) die Amplitude mit der die Konfiguration α-Teilchens mit Drehimpuls L und Restkern mit Drehimpuls j (und sonstiger Konfiguration σ) im Abstand R voneinander in der Wellenfunktion des Anfangskerns vorkommen. Die Form von $G_{j\sigma L}$ garantiert ferner, wie man (5) leicht ansieht, die Drehimpulserhaltung beim α-Zerfall; $G_{j\sigma L}$ ist nämlich ein Skalarprodukt bezüglich aller auftretenden Spin- und Winkelkoordinaten (nur über R wird nicht integriert)

[5] Vgl. z.B. Flügge-Marschall: Rechenmethoden der Quantenmechanik, 2. Aufl., und die dort zitierte Literatur.

und verschwindet, wenn nicht die beiden Wellenfunktionen (Ausgangskern und Restkern + α-Teilchen) zum gleichen Gesamtdrehimpuls gehören. Das Auftreten der Ableitung von $G_{j\sigma L}$ im Ausdruck für die Zerfallskonstante hängt damit zusammen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit auch davon abhängt, welchen Radialimpuls das α-Teilchen hat und nicht nur davon mit welcher Wahrscheinlichkeit es sich bildet. Wir können also dem zweiten Faktor in der Übergangswahrscheinlichkeit etwa die Bedeutung der Wahrscheinlichkeit geben, mit der sich in der Konfiguration des Anfangskern eine Konfiguration bildet, die dem Restkern und einem auslaufenden Strom von α-Teilchen an der Stelle R_0 entspricht.

§ 2. Berechnung der Zerfallskonstanten mit Schalenmodelleigenfunktionen

Um die im vorhergehenden Paragraphen angegebene Formel für die Zerfallskonstante auszuwerten, beschreiben wir die Kerne mit Schalenmodelleigenfunktionen. Für die Radialfunktionen nehmen wir der Einfachheit halber die eines Oszillatorpotentials.

Zur Berechnung der inneren Funktion des α-Teilchens führen wir Relativkoordinaten $\xi_1\,\xi_2\,\xi_3$ ein, die wir aus den Koordinaten $\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_4$ der das α-Teilchen bildenden Nukleonen (1; 2 sind Protonen 3; 4 sind Neutronen), folgendermaßen berechnen:

$$\left.\begin{aligned} &\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2) \qquad \xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{r}_3 - \mathfrak{r}_4) \\ &\xi_3 = \frac{1}{2}(\mathfrak{r}_1 + \mathfrak{r}_2 - \mathfrak{r}_3 - \mathfrak{r}_4)\,. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Eigenfunktion zum tiefsten Zustand hat dann folgende Form:

$$\left.\begin{aligned} &\chi_\alpha = \left(\frac{2\beta^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{2}!}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\beta}{2}(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2)\right] \cdot (4\pi)^{-\frac{3}{2}} \cdot \chi_0^0(s_1\,s_2)\,\chi_0^0(s_3\,s_4) \\ &\qquad \chi_0^0 \text{ Singulettspinfunktion.} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Konstante β wird so bestimmt, daß χ_α ein Teilchen von den Dimensionen eines α-Teilchens beschreibt.

Für die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endkerns bilden wir Slater-Determinanten aus Oszillatoreigenfunktionen, also aus Funktionen vom Typ:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{nlj}^m = &\sqrt{\frac{2n!\,a^{\frac{3}{2}}}{(n+l+\frac{1}{2})!}}\; L_n^{l+\frac{1}{2}}(a r^2)\,(\sqrt{a}\,r)^l \times \\ &\times \sum C\left(l, \frac{1}{2}, j; \mu, m-\mu\right) Y_e^\mu\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \chi_{\frac{1}{2}}^{m-\mu}(s) \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

mit

$$L_n^{l+\frac{1}{2}} = \sum \binom{n+l+\frac{1}{2}}{n-h} \frac{(-1)^h}{h!} (a r^2)^h .$$

Die Konstante a bestimmen wir wieder so, daß die richtigen Kerndimensionen herauskommen.

Führen wir jetzt die Integration über die Koordinaten des Restkerns durch, so bleibt vom Produkt $\overset{*}{\Phi}{}_{J\tau}^{M} \Psi_{j\sigma}^{M-m}(x_\varkappa)$ eine Funktion $f(\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_4; s_1 \ldots s_4)$ übrig. ($\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_4$; $s_1 \ldots s_4$ kommen in $\Psi_{j\sigma}^{M-m}$ nicht vor). Um die weiteren Integrationen über $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ und $\Omega_{\mathfrak{R}}$ auszuführen, transformieren wir $\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_4$ in $\xi_1 \xi_2 \xi_3 \mathfrak{R}$. Dabei gehen Oszillatoreigenfunktionen von $\mathfrak{r}_1 \ldots \mathfrak{r}_4$ wieder in Oszillatoreigenfunktionen von $\xi_1 \xi_2 \xi_3 \mathfrak{R}$ über; denn ein Oszillatorpotential $\left(V \sim \sum_{i=1}^{4} \mathfrak{r}_i^2\right)$ ist invariant gegen die betrachtete Transformation.

Das Ergebnis dieser Rechnungen für den allgemeinen Fall ist ziemlich kompliziert und undurchsichtig. Die Einzelheiten sollen in einer späteren Arbeit ausführlich dargestellt werden[6].

Wir geben hier die Ergebnisse für zwei besonders einfache Spezialfälle. Wir betrachten folgende Konfigurationen von Ausgangs- und Restkern:

1. Der Anfangskern habe zwei Neutronen und zwei Protonen außerhalb abgeschlossener Protonen- und Neutronenschalen, der Endkern habe abgeschlossene Protonen- und Neutronenschalen (Beispiel $Po^{212} \to Pb^{208}$).

2. Der Anfangskern habe zwei Protonen und ein Neutron außerhalb abgeschlossener Protonen- und Neutronenschalen, der Endkern habe abgeschlossene Protonenschalen und eine Neutronenschale mit einem Loch (Beispiel $Po^{211} \to Pb^{207}$).

1. Fall. Die vier Teilchen außerhalb der abgeschlossenen Schalen haben die Drehimpulse $j_1 l_1, j_2 l_2, j_3 l_3, j_4 l_4$ und die Radialquantenzahlen $\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4$. Wir müssen die vier Drehimpulse $j_1 \ldots j_4$ zu einem Gesamtdrehimpuls J zusammenkoppeln, und wir können das auf verschiedene Weise tun. Wir koppeln zunächst j_1 und j_2 bzw. j_3 und j_4 zu j_P bzw. j_N und dann j_N und j_P zu J. Die Wellenfunktion des Ausgangskerns ist eine Linearkombination dieser Wellenfunktion mit Koeffizienten $g(j_N j_P)$, die wir kennen müssen, um die Zerfallskonstante zu berechnen.

Für den Endzustand haben wir eindeutig $j = 0$ (die angeregten Zustände vom Pb^{208} liegen so hoch, daß der Gamow-Faktor die Übergangswahrscheinlichkeit in diese Zustände sehr stark herabdrückt). Daraus folgt sofort der Drehimpuls des α-Teilchens ist gleich J dem Drehimpuls

---

[6] MANG, H. J.: Sitzungsber. Akad. Heidelberg (Manuskript in Vorbereitung).

des Anfangskerns. Für $G(R)$ bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned}
G(R) = &\left(2\sqrt{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j_N j_P} g(j_N j_P) \frac{(-1)^{l_2+\frac{1}{2}-j_1-j_P+l_4+\frac{1}{2}-j_3-j_N}}{2} \times \\
&\times \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)(2j_4+1)}\, W\left(j_1 l_1 j_2 l_2; \tfrac{1}{2} j_P\right) \times \\
&\times W\left(j_3 l_3 j_4 l_4; \tfrac{1}{2} j_N\right) \cdot \sum_{N n_1 n_2} B(N_1 j_P N_2 j_N;\ N L n_3 0) \times \\
&\times B(\nu_1 l_1 \nu_2 l_2; N_1 j_P n_1 0)\, B(\nu_3 l_3 \nu_4 l_4; N_2 j_N n_2 0) \times \\
&\times \left[\frac{(n_1+\frac{1}{2})!\,(n_2+\frac{1}{2})!\,(n_3+\frac{1}{2})!}{n_1!\,n_2!\,n_3!}\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2}!\right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{A}{A-4}\right)^{N+\frac{L}{2}} \left(\frac{2\sqrt{a\beta}}{a+\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \times \\
&\times \left(\frac{\beta-a}{\beta+a}\right)^{N_m-N} \sqrt{\frac{2N!}{(N+L+\frac{1}{2})!}} \left(\sqrt{a}\,2R\right)^L L_N^{L+\frac{1}{2}}(4aR^2)\, e^{-2aR^2},
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

darin gilt:

$$n_1 + n_2 + n_3 = N_m - N \qquad 2N_1 + j_P + 2n_1 = 2(\nu_1+\nu_2) + l_1 + l_2$$

$$2N_m + L = \sum_{i=1}^{4} 2\nu_i + l_i \qquad 2N_2 + j_N + 2n_2 = 2(\nu_3+\nu_4) + l_3 + l_4$$

$W(j_1 j_2 j_3 j_4, j\, j')$ sind Racah-Koeffizienten[7]). Die $B(N_1 L_1 N_2 L_2; N L N' 0)$ treten bei der Transformation $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3, \mathfrak{r}_4 \to \xi_1, \xi_2, \xi_3, \mathfrak{R}$ auf und sind durch folgende Gleichung definiert:

$$\left.\begin{aligned}
&(-1)^{N_1+N_2+N+N'} \cdot B(N_1 L_1 N_2 L_2; N L N' 0) \\
&= \sum_{\nu_1 \nu l \lambda} \left\{ \frac{(-1)^{N+\nu_1}}{2^{N+N'+\frac{L}{2}}} \binom{N}{\nu_1} \binom{N'}{\nu-\nu_1} \binom{\nu + 2N_1 + L_1 - \lambda - N - N'}{\frac{\nu}{2}} \times \right. \\
&\times \frac{\frac{1}{2}!\,(N+N'-\nu)!}{\left(\frac{N+N'-l-\nu}{2}\right)!\left(\frac{N+N'+l-\nu+1}{2}\right)!} \times \\
&\times (2l+1) \sqrt{\binom{2L}{2\lambda}(2L+1)}\, C(l\lambda L_1; 0 0)\, C(l L - \lambda L_2; 0 0) \times \\
&\left. \times W(L_1 \lambda L_2 L - \lambda; l L) \right\} \sqrt{\frac{N_1!\,N_2!\left(N_1+L_1+\frac{1}{2}\right)!\left(N_2+L_2+\frac{1}{2}\right)!}{N!\,N'!\left(N+L+\frac{1}{2}\right)!\left(N'+\frac{1}{2}\right)!}}.
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die Summationsindizes ν und ν_1 sind eingeschränkt durch die Bedingung:

$$\nu + 2N_1 + L_1 - \lambda - N - N' = \text{gerade Zahl}$$

$$N + N' - l - \nu = \text{gerade Zahl} > 0.$$

---

[7] ROSE, M. E.: Multipole fields. New York: Wiley & Sons 1955, und die dort zitierte Literatur.

2. Fall. Die beiden Protonen haben die Quantenzahlen $j_1 l_1 \nu_1$; $j_2 l_2 \nu_2$ und das Neutron $j_3 l_3 \nu_3$; das Neutron, das im Endkern fehlt, hat $j_4 l_4 \nu_4$. Wir koppeln j_1 und j_2 zu j_P mit j_P mit j_3 zu J. Da wir verschiedene Werte von j_P bekommen können, müssen wir, wie in Fall 1, Mischungsfaktoren $g(j_P)$ einführen. Für den Endzustand haben wir eindeutig $j = j_4$. Für $G(R)$ bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned}
G(R) = {} & \left(2\sqrt{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j_N j_P} (-1)^{j_N + j_P - L + 2 j_3} g(j_P) \times \\
& \times \sqrt{(2L+1)(2j_N+1)}\, W(j_N L j_3 J; j_P j_4) \frac{(-1)^{l_2 + \frac{1}{2} - j_P + l_4 + \frac{1}{2} - j_3 - j_N}}{\sqrt{2}} \times \\
& \times \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)(2j_4+1)}\, W\left(j_1, l_1 j_2 l_2; \tfrac{1}{2} j_P\right) \times \\
& \times W\left(j_3 l_3 j_4 l_4; \tfrac{1}{2} j_N\right) \sum_{N n_1 n_2} \left(\frac{A}{A-4}\right)^{N + \frac{L}{2}} \times \\
& \times B(N_1 j_P N_2 j_N; N L n_3 0) \quad B(\nu_1 l_1 \nu_2 l_2; N_1 j_P n_1 0) \times \\
& \times B(\nu_3 l_3 \nu_4 l_4; N_2 j_N n_2 0) \cdot \left(\frac{(n_1 + \frac{1}{2})!\,(n_2 + \frac{1}{2})!\,(n_3 + \frac{1}{2})!}{n_1!\, n_2!\, n_3!}\right)^{\frac{1}{2}} \times \\
& \times \left(\frac{1}{2}!\right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{2\sqrt{a\beta}}{a+\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\beta - a}{\beta + a}\right)^{N_m - N} \sqrt{\frac{2N!}{(N + L + \frac{1}{2})!}} \left(2\sqrt{a}\, R\right)^L \times \\
& \times L_N^{L + \frac{1}{2}} (4aR^2)\, e^{-2aR^2}
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

mit

$$n_1 + n_2 + n_3 = N_m - N$$

$$2N_m + L = \sum_{i=1}^{4} 2\nu_i + l_i$$

$$2N_1 + 2n_1 + j_P = 2(\nu_1 + \nu_2) + l_1 + l_2$$

$$2N_2 + 2n_2 + j_N = 2(\nu_3 + \nu_4) + l_3 + l_4.$$

§ 3. Die Zerfälle $Po^{211} \xrightarrow{\alpha} Pb^{207}$ und $Po^{212} \xrightarrow{\alpha} Pb^{208}$

Als Anwendungen der entwickelten Theorie diskutieren wir den Zerfall $Po^{211} \xrightarrow{\alpha} Pb^{207}$ und den Zerfall $Po^{212} \xrightarrow{\alpha} Pb^{208}$. Po^{211} zeigt ein komplexes und gut bekanntes Zerfallsschema[8], das in Fig. 1 dargestellt ist. Dagegen ist von Po^{212} nur die Lebensdauer gut bekannt. Beim Zerfall von Po^{211} sind der Messung folgende Größen zugängig.

1. Die Zerfallskonstante = (mittlere Lebensdauer)$^{-1}$.

2. Die Intensitätsverhältnisse für die Übergänge in die verschiedenen Zustände von Pb^{207}.

[8] Jentschke, W., A.C. Juveland u. G.H. Kinsey: Phys. Rev. **96**, 231 (1954).

3. $\alpha-\gamma$-Winkelkorrelationen bei den α-Übergängen in die angeregten Zustände von Pb^{207}.

Aus den Winkelkorrelationen bekommt man die Mischungsverhältnisse für die verschiedenen Drehimpulse der α-Teilchen, wenn man die Spins der Zustände, sowie die Multipolarität und die Mischungsverhältnisse der Multipole für die γ-Strahlung kennt[9].

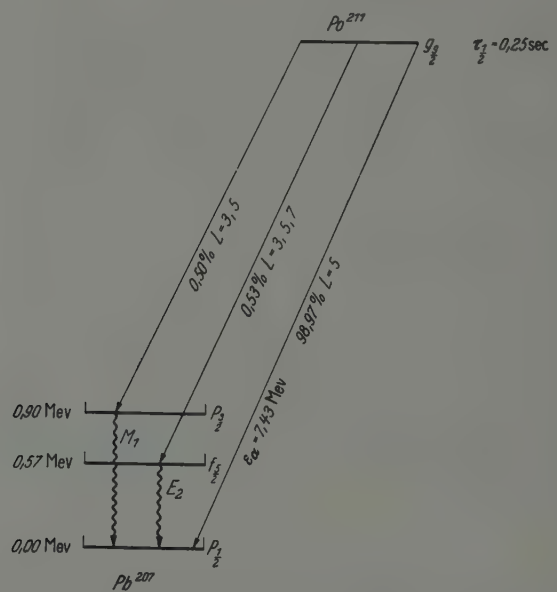


Fig. 1. Zerfallsschema des Grundzustandes von Po^{211}. Bei den einzelnen Linien sind die Intensitäten in Prozenten sowie die möglichen Drehimpulsquantenzahlen L der emittierten α-Teilchen angegeben. Zu bemerken ist noch, daß der γ-Übergang vom zweiten angeregten Zustand des Pb^{207} in den Grundzustand wahrscheinlich kein vollkommen reiner M_1-Übergang ist, sondern eine geringe (etwa 1%) E_2-Beimischung enthält

Wir haben diese Größen unter folgenden hier zusammengestellten Voraussetzungen berechnet:

a) Die Kerneigenfunktionen sind Schalenmodelleigenfunktionen für ein Oszillatorpotential.

b) Dem Grundzustand von Po^{211} entspricht folgende Konfiguration

Protonen: Abgeschlossene Schalen und $(1h_{\frac{9}{2}})^2$;
Neutronen: Abgeschlossene Schalen und $(2g_{\frac{9}{2}})^1$.

Ferner nehmen wir keine Konfigurationsmischung an und setzen $g(j_P=0)=1$ alle anderen $g(j_P)=0$, d.h. wir koppeln die beiden Protonen zum Drehimpuls 0 zusammen; der Drehimpuls J des Po^{211} ist dann gleich

[9] SINGER, S.: Thesis University of Illinois 1957.

dem Drehimpuls j_3 des einzelnen Neutrons außerhalb der abgeschlossenen Neutronenschale.

c) Den Zuständen von Pb^{207} entsprechen folgende Konfigurationen:

Protonen: Für alle Zustände abgeschlossene Schalen.

Neutronen: Grundzustand ist ein $3p_{\frac{1}{2}}$ Loch, erster angeregter Zustand ein $2f_{\frac{5}{2}}$ Loch und zweiter angeregter Zustand ein $3p_{\frac{3}{2}}$ Loch.

d) Für die α-Energien ε nehmen wir die gemessenen Werte.

In die Formel für $G(R)$ sind dann folgende Zahlenwerte einzusetzen

$$j_P = 0 \quad j_N = L \quad l_1 = 5 \quad j_1 = \tfrac{9}{2} \quad \nu_1 = 0 \quad l_2 = 5 \quad j_2 = \tfrac{9}{2} \quad \nu_2 = 0$$

$$l_3 = 4 \quad j_3 = \tfrac{9}{2} \quad \nu_3 = 1 \quad l_4 = 1;3;1 \quad j_4 = \tfrac{1}{2};\tfrac{5}{2};\tfrac{3}{2} \quad \nu_4 = 2;1;2.$$

Die Ergebnisse der Rechnungen sowie die experimentell gefundenen Werte gibt die Tabelle 1. Die erste Spalte der Tabelle enthält die verwendeten Parameterwerte, die zweite Spalte die Absolutintensität, die dritte und vierte Spalte die Intensitäten für die Übergänge in die angeregten Zustände relativ zur Intensität des Übergangs in den Grundzustand. Die letzten drei Spalten enthalten die Mischungsverhältnisse (Amplituden) der α-Teilchendrehimpulse bei den Übergängen in die angeregten Zustände von Pb^{207}.

Tabelle 1

Parameterwerte	Zerfallskonstante	Übergang in den ersten angeregten Zustand von Pb^{207}			Übergang in den zweiten angeregten Zustand von Pb^{207}	
		Relative Intensität, bezogen auf die Intensität des Übergangs in den Grundzustand	Amplituden der Partialwellen von verschiedenem Drehimpuls, bezogen auf die Partialwelle mit Drehimpuls $L = 3$		Relative Intensität, bezogen auf die Intensität des Übergangs in den Grundzustand	Amplitude der Partialwelle mit Drehimpuls $L = 5$, bezogen auf die Partialwelle mit Drehimpuls $L = 3$
$R_0 = 9 \cdot 10^{-13}$ cm			$L = 5$	$L = 7$		$L = 5$
$a = \beta = 1{,}551 \cdot 10^{25}\,\mathrm{cm}^{-2}$	$1{,}28 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{sec}^{-1}$	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$	0,96	0,74	$0{,}49 \cdot 10^{-2}$	0,40
$a = 1{,}321 \cdot 10^{25}\,\mathrm{cm}^{-2}$ $\beta = 1{,}982 \cdot 10^{25}\,\mathrm{cm}^{-2}$	$1{,}02\,\mathrm{sec}^{-1}$	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	0,97	0,73	$0{,}45 \cdot 10^{-2}$	0,40
$a = 1{,}224 \cdot 10^{25}\,\mathrm{cm}^{-2}$ $\beta = 2{,}448 \cdot 10^{25}\,\mathrm{cm}^{-2}$	$20{,}2\,\mathrm{sec}^{-1}$	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	1,24	0,86	$0{,}52 \cdot 10^{-2}$	0,38
Experimentelle Werte	$1{,}33\,\mathrm{sec}^{-1}$	$0{,}53 \cdot 10^{-2}$	0,96	0,55	$0{,}50 \cdot 10^{-2}$	0,14*

* Mit einer Beimischung von 1,2% E_2 erhält man aus den Winkelkorrelationen 0,65.

In Anbetracht der groben Näherung für die Wellenfunktionen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ausgezeichnet. Hervorzuheben ist die schwache Variation aller relativen Größen mit den Parametern a und β. Die großen Schwankungen der Absolutintensität kommen in erster Linie von dem Faktor $e^{-2aR_0^3}$ in $G(R)$ [vgl. (12)].

Die Intensität des Übergangs in den $f_{\frac{5}{2}}$-Zustand wird stark herabgedrückt; eine eingehende Untersuchung der Koeffizienten in (12) zeigt, daß der Bahndrehimpuls $l=3$ des ersten angeregten Zustands von Pb^{207} die Ursache ist. Die beiden anderen Zustände von Pb^{207} haben beide Bahndrehimpuls $l=1$.

Beachtenswert sind ferner die Unterschiede der Mischungsfaktoren für die verschiedenen α-Teilchen-Drehimpulse bei den Übergängen in die beiden angeregten Zustände. Beim Übergang in den $f_{\frac{5}{2}}$-Zustand sind $L=3$ und $L=5$ fast gleich stark vertreten, während beim Übergang in den $P_{\frac{3}{2}}$-Zustand $L=5$ wesentlich schwächer beigemischt ist. Die Ursache ist das verschiedene Verhalten der Racah-Koeffizienten $W(\frac{9}{2}, 4, j_4, l_4; \frac{1}{2} L)$, die in (12) vorkommen, wenn man einmal $j_4=\frac{5}{2}$ $l_4=3$ und dann $j_4=\frac{3}{2}$ $l_4=1$ setzt. Allerdings hängt das Mischungsverhältnis der Drehimpulse beim Übergang in den zweiten angeregten Zustand von Pb^{207}, das man aus den experimentellen $\alpha-\gamma$-Winkelkorrelationen berechnet, stark von einer eventuellen Beimischung eines elektrischen Quadrupolüberganges ($E\,2$) zum vorwiegenden magnetischen Dipolübergang ($M\,1$) ab [9].

Betrachtet man jetzt die Werte der Parameter aus dem Zerfall von Po^{211} als bestimmt, so läßt sich das Verhältnis der Zerfallskonstanten für die Übergänge $Po^{212} \xrightarrow{\alpha} Pb^{208}$ und $Po^{211} \xrightarrow{\alpha} Pb^{207}$ berechnen. Abhängig ist dieses Verhältnis nur noch von der Konfiguration der vier Nukleonen außerhalb der abgeschlossenen Schalen im Po^{212}. Nimmt man als einfachsten Fall für die Neutronenkonfiguration $(2g_{\frac{9}{2}})^2_{j_N=0}$ und für die Protonenkonfiguration $(1h_{\frac{9}{2}})^2_{j_P=0}$ an, so berechnet man:

$$\frac{\lambda(P_0^{212})}{\lambda(P_0^{211})} = \frac{1}{3} \text{ des experimentellen Wertes.}$$

Ob durch Berücksichtigung von Konfigurationsmischungen die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert verbessert werden kann, ist wegen des großen Rechenaufwands, der damit verbunden ist, noch ungeklärt.

Herrn Professor Dr. J.H.D. JENSEN und Herrn Dr. B. STECH danke ich sehr herzlich für wertvolle Diskussionen. Herrn Professor W. JENTSCHKE bin ich für die Mitteilung von Meßergebnissen vor der Veröffentlichung zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für finanzielle Unterstützung zu danken.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 593—606 (1957)

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Bonn

Das Mikrofeld in Gesamtheiten mit Coulombscher Wechselwirkung

Von

G. Ecker

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. April 1957)

Die Kenntnis der Häufigkeitsverteilung des Mikrofeldes ist grundlegend für das Verständnis der Eigenschaften des Plasmas. Meßergebnisse neuerer Untersuchungen regen zu einer kritischen Betrachtung der bekannten Holtsmarkschen Theorie des Mikrofeldes an. Die vorliegende Untersuchung weist darauf hin, daß die Holtsmarksche Berechnung den Gibbsschen kanonischen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten vernachlässigt, indem sie allen Mikrozuständen gleiche a priori-Wahrscheinlichkeit zubilligt. Der Einfluß des Gibbsschen Koeffizienten läßt sich genähert erfassen, die Ergebnisse werden maschinell ausgewertet und hinsichtlich ihres Gültigkeitsbereiches abgegrenzt. Die Abweichungen von der Holtsmarkschen Theorie sind bei großen Dichten beträchtlich und werden mit abnehmender Konzentration geringer. Bei mäßiger Dichte bestätigt sich die Holtsmarksche Verteilung. Die Resultate sollen in einer folgenden Untersuchung im Hinblick auf statistische Linienverbreiterung und andere Gesichtspunkte ausgewertet werden.

Wir greifen im Inneren eines statistischen Systems von nichtlokalisierten punktförmigen Individuen einen Aufpunkt heraus und stellen die Frage, welche Feldstärke in diesem Punkt infolge der Einwirkung der Träger des Systems zu erwarten ist. Eine eindeutige Antwort auf diese Problemstellung würde außer dem Kraftfeld des einzelnen Trägers die Kenntnis des Mikrozustandes, oder mindestens die Kenntnis der generellen Phase des Systems voraussetzen. Man könnte dann — jedenfalls prinzipiell — durch Superposition aller Anteile die Feldstärke im Aufpunkt berechnen.

Im allgemeinen kennen wir jedoch nur das Wechselwirkungsgesetz und den Makrozustand größter Wahrscheinlichkeit, den wir als Gleichgewichtsverteilung bezeichnen und durch eine Dichtefunktion $f_0(\boldsymbol{r})$ beschreiben wollen. Dieser Gleichgewichtszustand umfaßt eine große Zahl von ähnlichen Mikrozuständen, — ganz abgesehen davon, daß auch gelegentlich solche Komplexionen realisiert werden, die von dem wahrscheinlichsten Makrozustand mehr oder weniger stark abweichen. Die Übergänge der Mikrozustände verursachen Schwankungen des Mikrofeldes nach Größe und Richtung. Diese Feldänderung läßt sich aber ebensowenig verfolgen, wie die Ergode unseres Systems im Γ-Raum.

Vielmehr erfordert die statistische Beschreibung eine Anpassung der Problemstellung. Man fragt daher nicht mehr nach der Feldstärke in einem bestimmten Aufpunkt zu einer bestimmten Zeit, sondern nach der Häufigkeitsverteilung des Feldes in einem beliebigen Aufpunkt. Beschreiben wir das Feld durch den Vektor $\boldsymbol{F}$, so sei die Häufigkeitsverteilung durch die Funktion $W(\boldsymbol{F})$ gekennzeichnet, so daß

$$dW = W(\boldsymbol{F})\, d\boldsymbol{F}$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, $\boldsymbol{F}$ innerhalb des Volumens $d\boldsymbol{F}$ zu finden. $W(\boldsymbol{F})$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im $\boldsymbol{F}$-Raum.

Die Funktion $W(\boldsymbol{F})$ bildet die Basis der Theorie der statistischen Linienverbreiterung, die ihrerseits entscheidende Bedeutung für die Bestimmung von Temperatur und Ionendichte im Plasma besitzt. Im Hinblick auf diese Anwendung hat HOLTSMARK[1] bereits im Jahre 1919 in einer grundlegenden Untersuchung die Berechnung von $W(\boldsymbol{F})$ nicht nur für Coulombsche, sondern auch für Dipol- und Quadrupolwechelwirkung durchgeführt. Seine numerischen Auswertungen konnten — soweit sie sich auf die Ionen beziehen — später von VERWEIJ[2] verbessert werden.

Aus zwei Gründen beschäftigen wir uns an dieser Stelle erneut mit dem Problem der Verteilungsfunktion des Mikrofeldes:

1. Neuere Ionendichtebestimmungen[3] unter Anwendung der Holtsmarkschen Theorie haben den Verdacht nahegelegt, daß bei höheren Ionendichten Abweichungen von dieser Theorie zu erwarten sind. Wie wir bereits früher[I] ausgeführt haben, können wir dafür folgende Ursachen vermuten. Die Holtsmarksche Theorie setzt alle Mikrozustände als gleichwahrscheinlich voraus. Dagegen müßte der Einfluß der Wechselwirkungsenergie auf die a priori-Wahrscheinlichkeit durch den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der Gibbsschen kanonischen Verteilung berücksichtigt werden. Wir wollen versuchen, die Auswirkung dieses Effektes auf $W(\boldsymbol{F})$ zu erfassen.

2. Für die Beschreibung des Plasmas ist das Problem der Begrenzung des Bereiches der individuellen Wechselwirkung[4] von Bedeutung. Während einige Autoren[5, 6] in diesem Zusammenhang den kleinsten mittleren Ionenabstand verwendet haben, benutzen andere[7, 8, 9] den Debyeschen

---

I ECKER, G.: Z. Naturforsch. **12a**, 346 (1957).

1 HOLTSMARK, J.: Ann. Phys. **58**, 577 (1919).

2 VERWEIJ, S.: Publ. Astr. Inst. Univ. Amst. **5** (1936).

3 FOWLER, R. G., W. R. ATKINSON u. L. W. MARKS: Phys. Rev. **87**, 966 (1952).

4 ECKER, G.: Z. Physik **140**, 274, 293 (1955).

5 CHANDRASEKHAR, S.: Astrophys. J. **97**, 255, 263 (1943).

6 COWLING, T. G.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **183**, 453 (1945).

7 LANDAU, L.: Phys. Z. Sowjet. **10**, 154 (1936).

8 COHEN, R. S., L. SPITZER jr., u. P. McR. ROUTLY: Phys. Rev. **80**, 230 (1950).

9 PINES, D., u. D. BOHM: Phys. Rev. **85**, 338 (1952); **92**, 609 (1953).

Abschirmungsradius als Begrenzung. Die folgenden Überlegungen sollen auch zur Diskussion dieses Problems herangezogen werden.

Wir verwenden zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\boldsymbol{F})$ ein von der Markoffschen Methode des diskontinuierlichen Dirichletschen Faktors (s. beispielsweise die umfassenden Untersuchungen CHANDRASEKHARS[10]) abweichendes Verfahren, welches sich durch Einfachheit empfiehlt und unserer Zielsetzung angepaßt ist.

Den Ausgang bildet die Feldverteilungsfunktion eines einzelnen Trägers, aus der wir durch sukzessive Verbindung und Mischung die Verteilungsfunktion W für alle Träger aufbauen.

Das System, welches wir untersuchen, sei folgendermaßen charakterisiert. In einem Volumen V, dessen geometrische Gestalt ohne Interesse ist und zweckmäßig kugelförmig vorausgesetzt werden kann, befinden sich N identische Träger mit gegenseitiger Coulombscher Wechselwirkung. Die Annahme identischer Träger bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit, da sich die Wahrscheinlichkeitsdichte für mehrkomponentige Systeme leicht durch Faltung aus den Dichtefunktionen der reinen Komponenten gewinnen läßt. Alle Volumenelemente des Raumgebietes sind gleichwertig. Die Feldstärke im Aufpunkt kennzeichnen wir durch

$$\boldsymbol{F} = \frac{\boldsymbol{E}}{a} = \frac{\boldsymbol{r}}{r^3}, \tag{1}$$

wo $\boldsymbol{r}$ den Ortsvektor vom Aufpunkt zum Ort des Teilchens angibt, und a die Ladungseigenschaften der Träger erfaßt. Zur Beschreibung von $\boldsymbol{F}$ benutzen wir im $\boldsymbol{F}$-Raum sphärische Polarkoordinaten F, ϑ, φ. $W^{(1)}(\boldsymbol{F})$ sei die Wahrscheinlichkeitsdichte bei Anwesenheit eines einzigen Trägers. Dann gilt wegen der Gleichberechtigung aller Volumenelemente

$$W^{(1)}(\boldsymbol{F}) = A \cdot F^{-\frac{9}{2}},$$

wo A durch die Normierung

$$\int_{\boldsymbol{F}} W^{(1)}(\boldsymbol{F})\, d\boldsymbol{F} = 1$$

festgelegt ist. Führt man an Stelle des Radius R zur Begrenzung des Raumgebietes den Betrag F_R der Grenzfeldstärke $\boldsymbol{F}(R)$ ein, so ergibt sich

$$A = \frac{3}{8\pi} \cdot F_R^{\frac{3}{2}}$$

und damit

$$W^{(1)}(\boldsymbol{F}) = \frac{3}{8\pi} \frac{F_R^{\frac{3}{2}}}{F^{\frac{9}{2}}}. \tag{2}$$

---

[10] CHANDRASEKHAR, S.: Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).

Aus $W^{(1)}$ gewinnt man die Wahrscheinlichkeitsdichte $W_2(\boldsymbol{F})$ für zwei Teilchen durch Verbindung und Mischung zu

$$W_2(\boldsymbol{F}) = \int_{\boldsymbol{F}'} W^{(1)}(\boldsymbol{F}') \cdot W^{(1)}(\boldsymbol{F} - \boldsymbol{F}')\, d\boldsymbol{F}'$$

und entsprechend durch sukzessive Verbindung und Mischung für ν-Teilchen

$$W_\nu(\boldsymbol{F}) = \int_{\boldsymbol{F}'} W^{(1)}(\boldsymbol{F}') \cdot W_{\nu-1}(\boldsymbol{F} - \boldsymbol{F}')\, d\boldsymbol{F}' \tag{3}$$

oder für das gesamte System

$$W(\boldsymbol{F}) = W_N(\boldsymbol{F}) = \int_{\boldsymbol{F}'} W^{(1)}(\boldsymbol{F}') \cdot W_{N-1}(\boldsymbol{F} - \boldsymbol{F}')\, d\boldsymbol{F}'.$$

Wir entwickeln

$$W_\nu(\boldsymbol{F}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint a_\nu(\boldsymbol{k})\, e^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{F})}\, d\boldsymbol{k}$$

und erhalten wegen

$$a_\nu(\boldsymbol{k}) = \iiint W_\nu(\boldsymbol{F}') \cdot e^{-i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{F}')}\, d\boldsymbol{F}'$$

für a_ν aus (3) die Rekursionsformel

$$a_\nu = a_{\nu-1} \cdot a_1$$

und damit

$$a_N = a_1^N$$

oder die gesuchte allgemeine Darstellung

$$W(\boldsymbol{F}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{\boldsymbol{k}} \left[\iiint_{\boldsymbol{F}'} W^{(1)}(\boldsymbol{F}') \cdot e^{-i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{F}')}\, d\boldsymbol{F}' \right]^N \cdot e^{i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{F})}\, d\boldsymbol{k}. \tag{4}$$

Mit (2) ergibt sich die Spektralfunktion

$$J(\boldsymbol{k}) = \left[\frac{3}{8\pi} \cdot F_R^{\frac{3}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{F_R}^{\infty} \frac{e^{-ikF'\cos\vartheta}}{(F')^{\frac{5}{2}}} \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta\, dF' \right]^N$$

oder

$$J(\boldsymbol{k}) = \left[\frac{3}{2} F_R^{\frac{3}{2}} \int_{F_R}^{\infty} \frac{1}{(F')^{\frac{5}{2}}} \cdot \frac{\sin kF'}{kF'}\, dF' \right]^N. \tag{5}$$

Da unser System eine sehr große Zahl N von Individuen in einem makroskopischen Volumen enthält, ist es berechtigt, $J(\boldsymbol{k})$ für den Grenzübergang $F_R \to 0$ zu bestimmen.

Es gilt aber

$$\lim_{F_R \to 0} \left[\frac{3}{2} F_R^{\frac{3}{2}} \int_{F_R}^{\infty} \frac{1}{(F')^{\frac{5}{2}}} \cdot \frac{\sin kF'}{kF'}\, dF' \right] = 1$$

und wir erhalten für $J(\boldsymbol{k})$ die Darstellung

$$J(\boldsymbol{k}) = \exp - N \left\{ 1 - \frac{3}{2} F_R^{\frac{3}{2}} \int_{F_R}^{\infty} \frac{1}{(F')^{\frac{3}{2}}} \frac{\sin kF'}{kF'} dF' \right\}. \tag{6}$$

Setzen wir zur Abkürzung $F_R k = x$, so ergibt mehrfache partielle Integration

$$J(\boldsymbol{k}) = e^{-N \cdot g(x)} \tag{7}$$

mit

$$g(x) = 1 - \frac{3}{5} \frac{1}{x} \left[\sin x + \frac{2}{3} x \left\{ \cos x - 2x \sin x - \sqrt{2\pi}\, x^{\frac{3}{2}} (1 - 2C_x) \right\} \right]$$

wo C_x den Integralcosinus bezeichnet. Wegen

$$g(x) = \frac{2 \cdot \sqrt{2\pi}}{5} x^{\frac{3}{2}} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{200} + \cdots \tag{8}$$

folgt für $F_R \to 0$

$$g(x) = \frac{2}{5} \cdot \sqrt{2\pi}\, x^{\frac{3}{2}}. \tag{9}$$

Da andererseits gilt

$$N = \frac{4\pi}{3} \frac{n}{F_R^{\frac{3}{2}}}. \tag{10}$$

wenn n die Teilchendichte kennzeichnet, so finden wir die Spektralfunktion

$$J(\boldsymbol{k}) = e^{-\frac{4}{15}\sqrt{2\pi k^3} \cdot n}$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(\boldsymbol{F})$ ist damit durch das Fourier-Integral

$$W(\boldsymbol{F}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sin(kF)}{kF} e^{-\frac{4}{15}\sqrt{2\pi k^3} \cdot n} \cdot k^2 dk \tag{11}$$

bestimmt. Dieses Ergebnis entspricht dem Holtsmarkschen Resultat, — wie zu erwarten war, da wir zwar eine andere Methodik, bisher aber doch gleiche Grundannahmen verwendet haben.

Man erkennt leicht, an welcher Stelle unsere scheinbar zwangsläufige Ableitung der Kritik offensteht. Den Ansatzpunkt bietet Gl. (3), die auf der stillscheigenden Voraussetzung basiert, daß die von dem ν-ten Träger allein verursachte Feldverteilung $W^{(\nu)}(\boldsymbol{F})$ von $W_{\nu-1}(\boldsymbol{F})$ stochastisch unabhängig ist und daher mit $W^{(1)}(\boldsymbol{F})$ identifiziert werden kann. Die a priori-Wahrscheinlichkeit der einzelnen Volumenelemente soll also für das ν-te ebenso wie für das erste Teilchen nur von der Größe des Volumenelementes, nicht aber von der Anzahl und insbesondere der Verteilung der bereits vorhandenen $(\nu - 1)$-Individuen abhängen. Diese Voraussetzung ist selbstverständlich nicht exakt gültig, da ja für ein

Teilchen vorgegebener Energie bei Anwesenheit anderer Träger gewisse — durch die Verteilung der übrigen Träger vorbestimmte — Volumenbereiche überhaupt energetisch unerreichbar sind.

Mit anderen Worten, — die obige Berechnung setzt alle Zustände unseres Systems im Γ-Raum als gleichwahrscheinlich voraus. Dagegen müßten wir nach GIBBS jedem einzelnen Mikrozustand des offenen Systems „den seiner speziellen Phase durch die kanonische Verteilung im Γ-Raum vorgeschriebenen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten zuordnen". Dieser Koefizient hat den Wert

$$\varrho = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} e^{\frac{\varphi - E}{\Theta}},$$

wo Θ ein Modul ist, der die charakteristischen Eigenschaften der Temperatur besitzt und mit $\Theta = kT$ identifiziert werden kann. φ steht zur Normierung auf den Wert 1 zur Verfügung. E bezeichnet die Gesamtenergie des Systems in der speziellen Phase. Da wir uns bei geschwindigkeitsunabhängigen Kräften nicht für die Verteilung auf die Geschwindigkeiten interessieren, können wir über den Impulsraum integrieren und erhalten

$$\varrho_0 = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{N!} \cdot e^{\frac{\varphi - E_{\text{pot}}}{kT}} \tag{12}$$

mit

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{a_{ij}}{r_{ij}}. \tag{13}$$

Der Koeffizient ϱ_0 bestimmt zusammen mit dem Volumen die a-priori-Wahrscheinlichkeit im Konfigurationsraum unseres Systems.

Dem Versuch, den Einfluß des Gibbsschen Koeffizienten in unserer Theorie zu berücksichtigen, stellt sich als größtes Hindernis die Tatsache entgegen, daß $\boldsymbol{F}$ und $\boldsymbol{F}'$ in (3) keinen eindeutigen Rückschluß auf die Phase zulassen. Vielmehr gehören zu jedem Wertepaar $\boldsymbol{F}$, $\boldsymbol{F}'$ eine große Zahl von verschiedenen Mikrozuständen mit verschiedener Energie E_{pot}. Damit entfällt die Möglichkeit, ϱ_0 durch Einführung einer allgemeineren Funktion $W^{(\nu)}(\boldsymbol{F}, \boldsymbol{F}')$ an Stelle von $W^{(\nu)}(\boldsymbol{F}') = W^{(1)}(\boldsymbol{F}')$ in (3) zu erfassen.

In dem fast ausschließlich interessierenden Fall eines Systems aus zwei Komponenten entgegengesetzt gleicher Ladung bietet sich dennoch ein Weg, unser Ziel zu erreichen.

DEBYE[11] hat nämlich in seinen Berechnungen der Eigenschaften der Elektrolyte bereits den Einfluß des Koeffizienten ϱ_0 auf die Verteilung f_0 der Träger erfaßt. Seine Überlegungen zeigen, daß unter Berücksichtigung der inneren Wechselwirkung gemäß (12) die nach Zahl und

[11] DEBYE, P., u. E. HÜCKEL: Phys. Z. **24**, 185 (1923).

Wahrscheinlichkeit dominierenden Mikrozustände nicht mehr der Gleichverteilung beider Komponenten zugeordnet sind, sondern vielmehr einer heterogenen Anordnung, in der der mittlere Abstand der ungleichnamigen Träger verkleinert, der der gleichnamigen vergrößert erscheint. Jeder Träger ist danach umgeben von einer Ladungswolke entgegengesetzten Vorzeichens, die eine Verzerrung des Trägerfeldes verursacht. An Stelle von (1) gilt

$$\boldsymbol{F} = \frac{\boldsymbol{r}}{r^2}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{D}\right) \cdot e^{-\frac{r}{D}}. \tag{14}$$

Mit der Abschirmungskonstanten D_i

$$\frac{1}{D_i^2} = \frac{4\pi e^2 z_i^2}{k} \sum_s \frac{n_s z_s^2}{T_s}, \tag{15}$$

wo z_i, z_s die Ladungszahlen, n_s die Trägerdichten und T_s die Temperaturen bezeichnet.

Wir vermerken, daß die Debyeschen Überlegungen in ihrer Anwendbarkeit beschränkt sind durch die Annahme der ungestörten Superposition der durch die einzelnen Ionen bedingten Veränderungen. Diese Voraussetzung ist an die notwendige Bedingung

$$\frac{z_i \cdot z_s \cdot e^2}{D \cdot k\,T} \ll 1 \tag{16}$$

geknüpft. Die Gültigkeit von (14), (15) unter der Voraussetzung (16) wurde durch neuere Untersuchungen[12] gesichert.

Die Debyeschen Ergebnisse kommen unseren Absichten sehr entgegen, da sie den Einfluß des Gibbsschen Koeffizienten auf die a priori-Wahrscheinlichkeit der Mikrozustände bereits in eine Aussage über die Feldverzerrung in der Umgebung der Träger übersetzt haben. Allerdings gilt dies zunächst nur für Mikrozustände, welche der wahrscheinlichsten Dichteverteilung $f_0(\boldsymbol{r})$ zugeordnet oder doch benachbart sind. Diese Einschränkung verliert ihre Bedeutung, da die Auszeichnung des wahrscheinlichsten Zustandes bekanntlich um so schärfer wird, je größer die Zahl der Freiheitsgrade ist. Bei unseren Systemen wird also das Mikrofeld fast ausschließlich durch Mikrozustände bedingt, welche f_0 zugeordnet sind. Wir können daher den Einfluß von (12) auf die Wahrscheinlichkeitsdichte (11) erfassen, indem wir die Debyesche Abschirmung im Inneren eines Plasmas gemäß (14) berücksichtigen.

Allerdings läßt sich die Funktion $W^{(1)}(\boldsymbol{F})$ für (14) nicht in analytisch auswertbare Form bringen und wir setzen daher die Abschirmung in der

[12] Münster, A.: Statistische Thermodynamik. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

üblichen Näherung (s. auch die Arbeiten[13])

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{F} &= \frac{\boldsymbol{r}}{r^3} \quad \text{für} \quad r < D, \\ \boldsymbol{F} &\equiv 0 \quad \text{für} \quad r > D \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

in Rechnung. Die Tragweite dieser Vereinfachung wird am besten an Hand der Ergebnisse diskutiert; wir kommen hierauf zurück.

Die Formulierung (17) empfiehlt sich auch aus einem anderen Grunde. Wie bereits eingangs erwähnt wurde, interessiert die Begrenzung des Bereiches der individuellen Wechselwirkung. Dieses Problem schließt die folgende Fragestellung ein: „Wenn wir den Beitrag zum Mikrofeld für alle Träger, welche weiter als D vom Aufpunkt entfernt sind, vernachlässigen wollen, — wie groß müssen wir D mindestens wählen, damit die Vernachlässigung ohne Einfluß auf die Häufigkeitsverteilung $W(\boldsymbol{F})$ ist?" Offensichtlich läßt sich auch diese Frage beantworten, wenn wir $W(\boldsymbol{F})$ auf der Basis von (17) ermittelt haben.

Mit (14) ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $W^{(1)} = {}_1W^{(1)} + {}_2W^{(1)}$, wo

$$\left.\begin{aligned} {}_1W^{(1)} &= \left\{1 - \left(\frac{F_R}{F_D}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} \partial(\boldsymbol{F}) \\ \text{und} \qquad & \\ {}_2W^{(1)} &= \frac{3}{8\pi} \frac{F_R^{\frac{3}{2}}}{F^{\frac{9}{2}}} \quad \text{für} \quad F_D < F < \infty \\ {}_2W^{(1)} &\equiv 0 \quad \text{für} \quad F_D > F > 0 \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

gilt sowie $\partial(\boldsymbol{F})$ die Dirac-Funktion kennzeichnet *. Damit lautet die neue Spektralfunktion

$$J(\boldsymbol{k}) = a_1^N = \left[1 - \left(\frac{F_R}{F_D}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} F_R^{\frac{3}{2}} \int\limits_{F_D}^{\infty} \frac{dF'}{(F')^{\frac{5}{2}}} \frac{\sin kF'}{kF'}\right]^N. \tag{19}$$

Bezeichnet δ die Trägerzahl, welche der Debyeschen Zone bei Gleichverteilung (ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung) zukommen würde, so gilt

$$\frac{\delta}{N} = \left(\frac{F_R}{F_D}\right)^{\frac{3}{2}}$$

---

* Es soll besonders betont werden, daß diese Formeln nicht die Polarisation des Plasmas in bezug auf den als neutral vorausgesetzten Aufpunkt, sondern in bezug auf die Träger des Ensembles erfassen. Ist der Aufpunkt selbst mit Ladung begabt (Kraft auf ein Ion im Plasma!), so wird eine neue Modifikation von $W^{(1)}$ erforderlich. Dies überlagert den hier berechneten Effekten eine weitere gleichgerichtete Abweichung, mit der wir uns an anderer Stelle auseinandersetzen werden.

[13] Siehe Fußnote 8 und 9 auf S. 594.

und mit der Abkürzung $k \cdot F_D = y$ erhalten wir im Grenzübergang $F_R \to 0$

$$J(\boldsymbol{k}) = e^{-\delta g(y)}, \tag{20}$$

wo

$$g(y) = 1 - \frac{3}{2} y^{\frac{3}{2}} \int_y^\infty \frac{1}{u^{\frac{5}{2}}} \frac{\sin u}{u} \, du \tag{21}$$

gilt. Die Funktion g ist mit der entsprechend benannten aus (7) identisch.

Beim Vergleich von (20) mit (7) erkennen wir, daß in der Spektralfunktion an die Stelle von N der Parameter δ getreten ist. Dies darf jedoch nicht zu dem Trugschluß verleiten, daß man (20) unmittelbar aus (7) folgern könne, indem man den Fall $N = \delta$, an Stelle von $N \to \infty$ untersucht. Dies entspräche einer andersartigen Problemstellung, nämlich einer Beschränkung der Teilchenzahl und des Volumens selbst. Für (20) setzen wir dagegen nach wie vor V, $N \to \infty$ voraus und begrenzen nur die Reichweite der Kräfte. Es ist richtig, — für $\delta \gg 1$ sind (20) und (7) beide gültig und identisch, was nichts anderes bedeutet, als daß die beiden Problemstellungen das gleiche Resultat liefern. Ist dagegen $\delta \gg 1$ nicht erfüllt, so gilt auch (7) nicht mehr, da der Übergang von (5) nach (7) nicht vollzogen werden kann. (20) bleibt aber weiterhin gültig, da hier der Grenzübergang zur e-Funktion durch $N \to \infty$ immer noch möglich ist. δ kann daher in (20) alle Werte annehmen zwischen ∞ und dem Wert 1, der nach[14] als unterste Grenze anzusehen wäre.

Die Spektralfunktion (20) liefert Abweichungen von der Holtsmarkschen Verteilung (11), da wir für endliche Werte von δ nicht mehr die Näherung (9) benutzen können. Wir setzen $F/F_D = \overline{F}$ und erhalten

$$W(\boldsymbol{F}) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{F_D^3} \frac{1}{\overline{F}} \int_0^\infty \sin(y\overline{F}) \cdot e^{-\delta g(y)} \, y \, dy. \tag{22}$$

Da die Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\boldsymbol{F})$ offensichtlich richtungsunabhängig ist, finden wir die Wahrscheinlichkeit $W(F)\, dF$ für das Auftreten eines Feldstärkebetrages zwischen F und $F + dF$ durch Multiplikation mit dem Volumen der entsprechenden Kugelschale im F-Raum. Gleichzeitig führen wir entsprechend dem Gebrauch an Stelle von $\overline{F}$ die reduzierte Feldstärke

$$\beta = \frac{F}{F_0}$$

mit

$$F_0 = \left(\frac{4\pi}{3} n\right)^{\frac{2}{3}} \tag{23}$$

[14] Siehe Fußnote 9 auf S. 594.

ein. Dann ist

$$\omega(\beta) = \frac{2}{\pi}\,\delta^{\frac{4}{3}} \cdot \beta \int_0^\infty \sin\left(\delta^{\frac{2}{3}} \cdot \beta \cdot y\right) e^{-\delta g(y)}\, y\, dy, \tag{24}$$

wenn $W(F)\,dF = \omega(\beta)\,d\beta$ gilt. Diese Beziehung führt erwartungsgemäß für $\delta \to \infty$ auf (11) zurück. Dann gilt nämlich (9) und $F_0/F_D = \delta^{\frac{2}{3}}$

$$y \cdot \delta^{\frac{2}{3}} = u = k F_0$$

und damit

$$\omega_\infty(\beta) = \frac{2}{\pi}\,\beta \int_0^\infty \sin(\beta u) \cdot e^{-\frac{2\sqrt{2\pi}}{5} u^{\frac{3}{2}}}\, u\, du. \tag{25}$$

Die mathematische Auswertung von (24) gestaltet sich sehr viel mühsamer als die Berechnung von (25), da $g(y)$ gemäß (21) zu berücksichtigen ist und δ die Mannigfaltigkeit vergrößert. Da δ von der Dichte und der Temperatur abhängt, entfällt auch weitgehend der Vorteil der Verwendung von β, mit dessen Hilfe sich bisher die Bestimmung von $W(F)$ für beliebige Dichten auf eine Maßstabtransformation reduzieren ließ. Dennoch behalten wir β bei, da voraussichtlich auch in (24) die vorherrschende Dichteabhängigkeit durch β erfaßt werden kann.

Die Auswertung von (24) wurde mit dem Analogrechner des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Instrumentelle Mathematik in Bonn durchgeführt. Da sich das Problem der Transformation in eine geeignete Differentialgleichung hartnäckig widersetzte, mußten die Verteilungskurven durch punktweise Integration ermittelt werden.

Selbstverständlich war die Rechenanlage nicht fähig, bis Unendlich zu integrieren, sondern die Integration wurde abgebrochen, wenn sich der Integralwert nicht mehr merklich änderte. In diesem Zusammenhang war zu beachten, daß nach (21)

$$g(y) \to 1 \quad \text{für} \quad y \to \infty$$

gilt und der Integrand in (24) folglich nicht hinreichend gegen Null geht. Die Maschine bestimmte daher das Integral

$$\frac{2}{\pi}\,\delta^{\frac{4}{3}} \cdot \beta \int_0^\infty \sin\left(\delta^{\frac{2}{3}} \cdot \beta \cdot y\right) \left\{e^{-\delta g(y)} - e^{-\delta}\right\} y\, dy, \tag{26}$$

zu dem der analytisch auswertbare Anteil

$$e^{-\delta} \cdot \frac{2}{\pi}\,\delta^{\frac{4}{3}} \cdot \beta \cdot \int_0^\infty \sin\left(\delta^{\frac{2}{3}} \beta y\right) y\, dy = e^{-\delta}\, \partial(\beta) \tag{27}$$

addiert wurde. $\partial(\beta)$ bezeichnet die Dirac-Funktion. (26) konvergiert ausreichend schnell, wie das in der Fig. 1 wiedergegebene Beispiel zeigt. Es war außerdem möglich, Korrekturformeln zur Abschätzung des Restes zu ermitteln.

Für große Werte von δ, wo die Laufzeit der Maschine infolge der hohen Frequenz stark anwächst, läßt sich die Auswertung von (24) mit

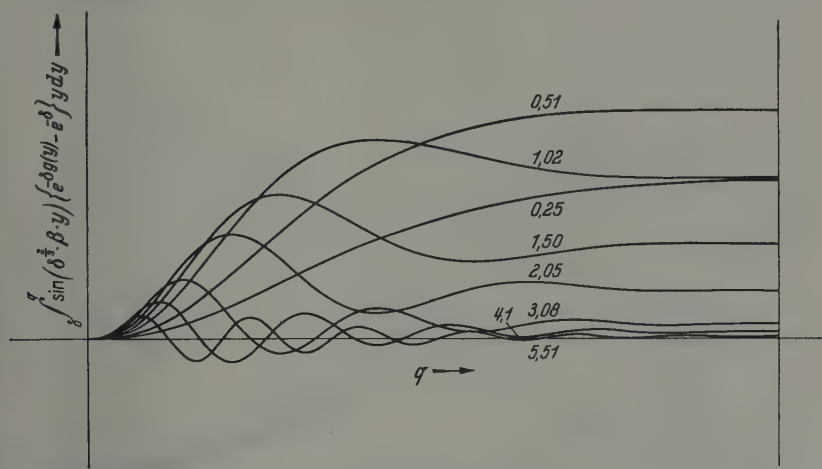


Fig. 1. Beispiel für die maschinelle Integration. Das an der Ordinate gekennzeichnete Integral ist als Funktion seiner oberen Grenze q maschinell aufgezeichnet. δ hat den Wert 5. Die eingezeichneten Zahlen geben die β-Werte an

Hilfe der Reihenentwicklung (8) erheblich vereinfachen. Man findet leicht

$$\omega_\delta(\beta) = \omega_\infty(\beta) + \left(\frac{100}{\delta}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \Delta\omega(\beta) \tag{28}$$

mit

$$\Delta\omega(\beta) = \frac{\beta}{\pi \cdot (100)^{\frac{1}{3}}} \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{2\sqrt{2\pi}}{5} u^{\frac{3}{2}}} u^3 \cdot \sin(\beta u)\, du. \tag{29}$$

Ehe wir uns der Diskussion der Ergebnisse zuwenden, kommen wir auf die Auswirkung unserer Näherung (18) zu sprechen. Während die Funktionen $\omega_\delta(\beta)$ für alle Parameter $\delta \geqq 5$ den gleichen charakteristischen Verlauf zeigen, fallen die Kurven $\delta < 5$ aus dem allgemeinen Schema heraus (s. Fig. 2). Sie genügen nicht mehr der Bedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} \omega(\beta)\, d\beta = 1$ und zeigen vor dem Wert $\beta_D = \delta^{-\frac{2}{3}}$ eine anormale Verflachung, unmittelbar hinter diesem Wert eine Aufsteilung. Diese Erscheinungen erklären sich als Folge der Feldbegrenzung (18). Danach werden bei dem einzelnen Träger alle Werte $0 < \beta < \beta_D$ durch 0 ersetzt. $\omega(\beta)$ müßte also eigentlich zwischen $0 < \beta < \beta_D$ überhaupt identisch verschwinden, wenn

nicht die gleichzeitige Einwirkung mehrerer Teilchen doch zu einer endlichen Wahrscheinlichkeit führen würde. Die Feldbegrenzung läßt außerdem eine Steigerung der Wahrscheinlichkeitsdichte für $\beta = 0$ erwarten und erinnert damit an die Berücksichtigung der Dirac-Funktion (27). Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten sind in der Figur (2)

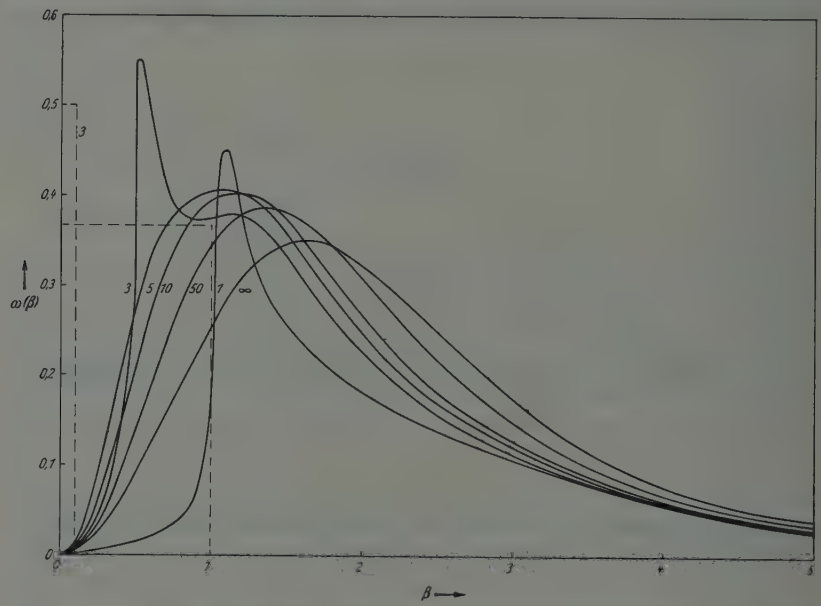


Fig. 2. Die Figur gibt das Ergebnis der maschinellen Auswertung von (26) als Funktion von β für die eingetragenen Werte des Parameters δ wieder. Bezeichnungen s. Text

durch schraffierte Rechtecke veranschaulicht. Addieren wir diese Anteile, so wird $\int_{-\infty}^{+\infty} \omega(\beta)\, d\beta = 1$ auch für $\delta = 1$ und $\delta = 3$ befriedigt. Für $\delta \geqq 5$ üben die genannten Effekte aus offensichtlichen Gründen keinen Einfluß aus.

Da die Abweichungen bei $\delta < 5$ nur durch die Näherung (18) bedingt sind, haben wir den Wahrscheinlichkeitsanteil (27) über den zugeordneten Bereich $0 < \beta < \delta^{-\frac{2}{3}}$ unter Beachtung der allgemeinen Kurvengenesis verteilt. Die in diesem Verfahren enthaltene Willkür ist gering und um so weniger zu bewerten, als die Brauchbarkeit der Näherung (18) mit $\delta \to 1$ wegen der Zunahme von

$$\frac{\dfrac{\partial \omega_\delta}{\partial \delta}}{|\omega_\delta - \omega_\infty|} \tag{30}$$

und der Bedingung (16) ohnehin abnimmt. Den Kurven $\delta = 1$ bzw. 3 soll daher schon aus diesen Gründen keine quantitative Bedeutung

beigemessen werden. Für $\delta \geqq 5$ ist dagegen — wie insbesondere (28) mit (30) erkennen läßt — (18) eine ausreichende Grundlage.

Die endgültigen Ergebnisse sind in der Fig. 3 zusammengefaßt. Für Parameter $\delta \leqq 50$ ist der Kurvenverlauf direkt wiedergegeben. Für $\delta > 50$ läßt er sich leicht aus $\Delta\omega$ und (28) ersehen.

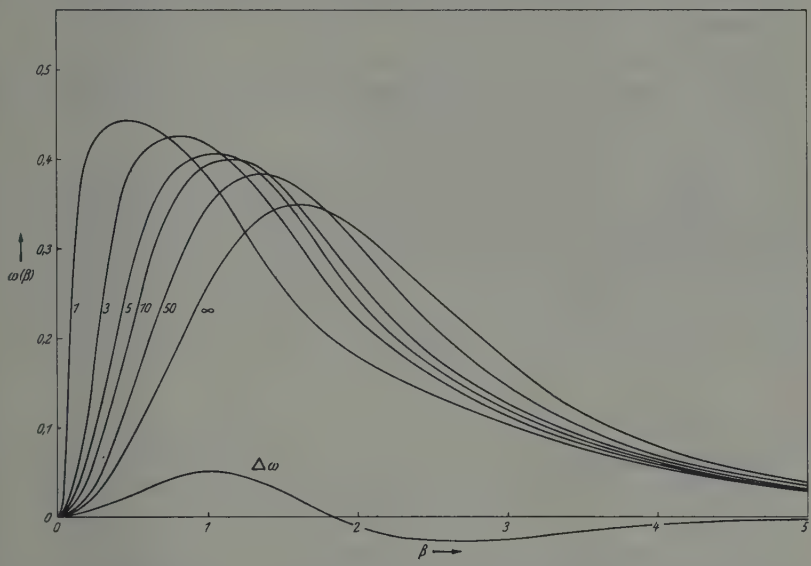


Fig. 3. Häufigkeitsverteilung des Mikrofeldes für Parameterwerte δ zwischen 1 und ∞. Die Verteilung ω_∞ entspricht der Holtsmarkschen Theorie. Nach (28) lassen sich die Verteilungen für $\delta > 10^3$ bestimmen, indem $\Delta\omega$ mit $(100/\delta)^{\frac{1}{3}}$ multipliziert und zu der Holtsmark-Verweijschen Kurve addiert wird. Bezeichnungen s. Text

Wir erkennen, daß δ einen starken Einfluß auf den Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte $\omega(\beta)$ ausübt, und zwar verlagert sich das Gewicht der Verteilung mit abnehmendem δ nach kleinen Feldstärken. Besonders einschneidend sind die Abweichungen von der Holtsmarkschen Theorie bei kleineren Werten von δ. Sie nehmen mit wachsendem δ ab, jedoch nur sehr langsam. (28) läßt für $\delta \geqq 10^3$ die Gesetzmäßigkeit $\delta^{-\frac{1}{3}}$ erkennen. Selbst bei großen Parameterwerten sind daher die Korrekturen an der Holtsmarkschen Verteilung noch bemerkenswert. Wir erhalten nach Fig. 3 und (28) bei $\delta = 50$ noch Abweichungen von etwa 50% und selbst bei $\delta = 10^3$ machen die Korrekturen immer noch 10 bis 15% der Holtsmarkschen Werte aus.

Für unser System aus zwei gleichen Komponenten positiver und negativer Träger gilt wegen $n_- = n_+ = n$ und $z_- = z_+ = 1$ nach (15)

$$\delta = \frac{1}{6 \cdot \sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{e^2} \frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot n^{-\frac{1}{2}}. \tag{31}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Mikrofeldes hängt jetzt also nicht nur über β, sondern auch über δ von der Dichte ab. Infolge des Parameters δ werden die Resultate jetzt außerdem von der Temperatur beeinflußt. (31) läßt zusammen mit Fig. 3 und (28) erkennen, daß die Abweichungen von der Holtsmarkschen Theorie — entsprechend unseren Erwartungen — zunächst langsam, dann aber schneller mit der Dichte zunehmen.

Die hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten werden in einer folgenden Untersuchung im Hinblick auf die statistische Verbreiterung der Spektrallinien und die Begrenzung des Stoßparameters ausgewertet.

Dem Direktor des Rheinisch-Westfälischen Institutes für Instrumentelle Mathematik, Herrn Professor Peschl, bin ich für die großzügige Überlassung der Rechenanlage verpflichtet. Den Herren Dr. Müller, Mankopff und Kröll danke ich für ihre Unterstützung bei der Auswertung von (24).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 607—611 (1957)

Aus der Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching

Supraleiter im Magnetfeld beim Durchgang durch das kritische Temperatur-Feld-Gebiet

Von

WALTHER MEISSNER

(Eingegangen am 3. April 1957)

Es werden Überlegungen über die Möglichkeiten angestellt, die das Verhalten der Supraleiter beim Durchgang durch das kritische Gebiet Temperatur—Magnetfeld zu verstehen erlauben. Insbesondere wird gezeigt, daß die experimentell in einem Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld beobachtete Phasengrenzfläche a priori nicht als selbstverständlich angesehen werden kann. Die Frage, ob sie mit der phänomenologischen Theorie der Supraleitung in Einklang steht, bedarf der exakten Prüfung.

Es mögen nur Supraleiter betrachtet werden, die in keiner Richtung unendlich ausgedehnt sind. An anderen können Experimente nicht durchgeführt werden. Aber auch Supraleiter, deren Ausdehnung in einer oder mehreren Richtungen groß gegen die Ausdehnung in einer Richtung ist, können experimentell nicht ohne weiteres als Ersatz für unendlich ausgedehnte Supraleiter angesehen werden, da der Einfluß der Enden nie ganz zu vernachlässigen sein kann. Selbst wenn er sehr klein ist, kann er unter Umständen bestimmend für den Zustand in der Mitte des Versuchskörpers sein.

Es tritt zunächst die Frage auf, ob der bei einer bestimmten Temperatur bei einer unterhalb der kritischen Feldstärke liegenden magnetischen Feldstärke erreichte Zustand unabhängig davon ist, auf welchem Wege man zu ihm gelangt, z.B. ob man ihn vom nichtsupraleitenden Zustand aus bei konstanter Temperatur durch Senkung der magnetischen Feldstärke erreicht oder ob man bei unterkritischer Temperatur die magnetische Feldstärke allmählich von Null aus steigert. A priori ist diese Unabhängigkeit auch dann nicht selbstverständlich, wenn man annimmt, daß das Material ein so reiner und vollkommener Einkristall ist, daß der „Magnetische Verdrängungseffekt" restlos auftritt. Solange wir nicht eine allen Anforderungen genügende atomistische Theorie der Supraleitung besitzen, wissen wir nichts Bestimmtes über die Struktur der supraleitenden Phase, auch wenn diese Phase im ganzen Versuchskörper vorhanden ist. Wenn es sich auch bei der Supraleitung, wie wir jetzt wissen, um etwas ganz anderes als beim Ferromagnetismus, der

früher oft als Analogie herangezogen wurde, handelt, so können wir z.B. nichts Sicheres darüber aussagen, ob selbst bei einem idealen Einkristall und ohne Magnetfeld die den Zustand der Supraleitung bedingende Struktur der Restionen und der freien Elektronen eine ebenso homogene ist wie die der Einkristallstruktur selbst, ob nicht vielmehr (ähnlich wie beim Ferromagnetismus) einzelne sich vorzugsweise in bestimmten Richtungen erstreckende und durch die Oberfläche des Einkristalles begrenzte Domänen des supraleitenden Zustandes vorhanden sind. Sollte dies (was ich keineswegs postulieren will) zutreffen, so wäre es sehr wohl denkbar, daß die Anordnung der Domänen und daher die Art des supraleitenden Zustandes auch in einem völlig supraleitenden Temperatur-Feld-Punkt je nach der Art, wie man zu dem Punkt gelangt, verschieden ist. Die Erscheinungen im Übergangsgebiet zur Supraleitung, in dem nicht alle Punkte des Einkristalls sich im völlig supraleitenden T-H-Gebiet befinden, lassen das Vorhandensein solcher Domänen als nicht völlig unwahrscheinlich erscheinen. Jedoch sprechen die Ergebnisse der auf meine Veranlassung von Herrn NÄBAUER angestellten Versuche an einem Bleihohlzylinder im zirkularen Magnetfeld [*1*] bis zu einem gewissen Grade gegen das Vorhandensein von Domänen. Auf diese Versuche ist weiter unten noch näher eingegangen. Die Versuche über supraleitende Kontakte sprechen dagegen vielleicht etwas für das Vorhandensein von Domänen. Solche Domänen könnten sich vielleicht etwas in nicht supraleitende Schichten hinein erstrecken. Aber auch ohne die Domänenhypothese ist das, was im *Durchgangsgebiet* durch das kritische Temperatur-Feld-Gebiet eintritt, nicht eindeutig, sondern hängt im allgemeinen schon davon ab, ob man vom völlig nichtsupraleitenden oder völlig supraleitenden Zustand ausgeht. Dies haben DOLL und ich [*2*] qualitativ an einer schematischen Figur, z.B. für einen zylindrischen Körper im longitudinalen Magnetfeld, erläutert. Im Einklang hiermit ist der Verlauf der den Magnetfluß durch den Einkristall als Funktion der Temperatur darstellenden Kurve ein ganz anderer bei steigender als bei fallender Temperatur (z.B. [*2*]). Es treten im Zusammenhang damit auch Hysteresiserscheinungen auf, da die beiden Kurven für Anstieg und Abfall nicht nur verschiedene Form haben, sondern auch in verschiedenen Temperaturgebieten verlaufen, ähnlich wie das für die Widerstandssprungkurven der Fall ist (z.B. [*3*]). Genau dasselbe gilt für Zylinder im magnetischen Querfeld.

Betreffs der Struktur im Zwischenzustand hat VON LAUE [*4*] eindeutig folgendes nachgewiesen: Ein im supraleitenden T-H-Gebiet befindlicher massiver Körper, z.B. ein ellipsoidischer Einkristall von kreisförmigem Querschnitt, kann bei Zugrundelegung der phänomenologischen Theorie der Supraleitung [*4*], [*5*] durch Steigerung der Feldstärke des äußeren homogenen longitudinalen Magnetfeldes (das durch

den Supraleiter verzerrt ist) nicht in der Weise in den nichtsupraleitenden Zustand übergehen, daß im Inneren ein allmählich mit zunehmender Feldstärke zusammenschrumpfender massiver Körper übrigbleibt. Die Frage, was in Wirklichkeit passiert, ist hierdurch nicht beantwortet. In einem Vortrag, den ich in Göttingen anläßlich des 70. Geburtstages von Laues hielt, habe ich 1949 schon auf folgendes hingewiesen: Vielleicht könnte im Inneren des Einkristalls doch ein allmählich zusammenschrumpfender, mit dem Ellipsoid oder dergleichen koaxialer Körper sich bei Steigerung der magnetischen Feldstärke ausbilden, wenn er erstens mehrere Spitzen an den beiden Enden besäße und zweitens eine solche Form, daß die kritische Feldstärke an der nicht ellipsoidischen Oberfläche dort, wo keine Spitzen vorhanden sind, überall gleichzeitig erreicht wird. Je nach der Form der Spitzen, die vom Magnetfeld mehr oder weniger entsprechend der phänomenologischen Theorie durchdrungen werden, sind die Forderungen der Theorie verschieden. Die rechnerische Prüfung, ob die angedeutete Möglichkeit tatsächlich vorliegt, wäre natürlich sehr kompliziert. Auch die experimentelle Prüfung der Idee dürfte sehr schwierig sein. Es ist aber bemerkenswert, daß [*2*] bei steigender Temperatur trotz sehr großen Auflösungsvermögens der Meßeinrichtung keinerlei Sprünge des Magnetflusses auftreten, während solche Sprünge bei fallender Temperatur in starkem Maße vorhanden sind. Das völlige Fehlen von Sprüngen auf der Anstiegkurve ist nicht verständlich, wenn eine Aufspaltung in supraleitende und nichtsupraleitende Bereiche vorhanden ist, die mit steigender Temperatur allmählich verschwindet. Im allgemeinen wird, wie es auch von Laue als Nächstliegendes ansieht, angenommen, daß der supraleitende Zustand des ganzen Einkristalls sich bei Steigern der magnetischen Feldstärke auflöst in einzelne getrennte Bereiche mit supraleitendem Zustand, zwischen denen Bereiche mit nichtsupraleitendem Zustand liegen. Zur Berechnung der Form dieser Bereiche und ihrer Änderung mit der Temperatur müssen Zusatzhypothesen hinzugenommen werden [*6*], [*7*]. Praktisch sind solche Bereiche in verschiedenen Fällen beobachtet worden [*8*], [*9*].

Es gibt nun aber einen Fall, bei dem man von vornherein vielleicht hoffen konnte, daß kein komplizierter Zwischenzustand eintritt: Ein Hohlzylinder mit zirkularem koaxialem (durch toroidale Wicklung erzeugtem) Magnetfeld, wie er bei den schon oben erwähnten Versuchen Näbauers benutzt wurde. Bei dieser Versuchsanordnung tritt das Magnetfeld an keiner Stelle des Supraleiters aus seiner Oberfläche aus, so daß kein bevorzugter Punkt für einen ersten Eintritt der kritischen Feldstärke da ist. Die Versuche [*1*] ergaben, daß beim Steigern der Feldstärke eine zylinderförmige Phasengrenzfläche supraleitend-nichtsupraleitend durch den Hohlzylinder wandert. Gewisse Komplikationen

treten dadurch auf, daß die Oberfläche des Hohlzylinders grundsätzlich nicht völlig glatt sein kann, auch wenn man wie NÄBAUER einen Einkristall verwendet. Ferner ist zu beachten, daß an den Übergangsstellen von den zylindrischen Oberflächen zu den ebenen ringförmigen Endflächen zwar die magnetische Feldstärke, nicht aber die Dichte des das Feld abschirmenden Dauerstromes konstant bleibt. Beide Punkte sind von NÄBAUER in der nachfolgenden Arbeit behandelt. Hier werde nur auf die Schlußfolgerungen, die man aus den Versuchsergebnissen ziehen kann, eingegangen.

Allgemein ist zu sagen, daß bei solchen Schlußfolgerungen vielfach schon die Richtigkeit bestimmter Hypothesen oder Theorien vorausgesetzt wird, was natürlich zu großer Unsicherheit führt.

Bei den Diskussionen, über die Näbauersche experimentelle Arbeit wurde mehrfach die Meinung geäußert, das Versuchsergebnis sei doch ganz selbstverständlich. Zur Begründung wurde z.B. die Analogie zur Phasengrenze Wasser—Wasserdampf angegeben. Ein Teil des Hohlzylinders befinde sich eben auf unterkritischer Feldstärke, ein anderer auf überkritischer Feldstärke und die Grenze müsse wegen des zirkularen Magnetfeldes eine Zylinderfläche sein. So einfach liegen nun die Verhältnisse keineswegs. Durch die Verwendung des Hohlzylinders sind zwar die Einflüsse der Enden einfach zusammenhängender Versuchskörper insofern vermieden, als keine Kraftlinien aus dem Versuchskörper austreten. Das war der Grund für die Wahl des Hohlzylinders. Aber entschieden sollte gerade werden, ob bei Fortfall der durch das Austreten magnetischer Kraftlinien hervorgerufenen Endeinflüsse ein komplizierter Zwischenzustand eintritt oder nicht. Wären z.B. die einleitend in Betracht gezogenen verschieden gerichteten Domänen im supraleitenden Zustand vorhanden, so erschiene es sehr wohl möglich, daß im Innern des Hohlzylinders im Übergangs-T-H-Gebiet keine homogene Phase sich ausbildet, sondern auch ein komplizierter Zwischenzustand, bis der ganze Hohlzylinder sich im überkritischen T-H-Gebiet befindet.

Die Versuchsergebnisse sprechen also wohl, wie schon gesagt, *etwas* gegen das Vorhandensein von Domänen in völlig supraleitenden Zustand. Auf jeden Fall ist es erfreulich, daß nicht immer ein komplizierter Zwischenzustand auftritt, sondern im einfachsten Fall eine zum mindesten sehr dünne Phasengrenzschicht.

Zweitens aber ist es durchaus nicht zulässig, etwa von Ergebnissen der phänomenologischen Thermodynamik oder der phänomenologischen Elektrizitätslehre a priori auf Ergebnisse der phänomenologischen Theorie der Supraleitung zu schließen. Durch Erfassung des magnetischen Verdrängungseffekts, der wohl nur quanten-theoretisch zu erklären ist, führt die Supraleittheorie weit über die Maxwellsche Theorie hinaus.

Es bedarf einer besonderen theoretischen Untersuchung darüber, ob nicht für die phänomenologische Theorie der Supraleitung wegen des Auftretens der Phasengrenzfläche im Hohlzylinder neue Forderungen zu stellen sind. Dabei ist auch der Verlauf der Stromdichte des Dauerstroms zu berücksichtigen.

Eine solche Untersuchung ist nun in der nachfolgenden Arbeit NÄBAUERs durchgeführt worden. Sie ergibt, daß ohne Zusatzhypothese keine einfache Phasengrenzfläche, sondern ein komplizierter Zwischenzustand zu erwarten wäre, falls infinitesimale räumliche Wellungen der Grenzfläche zugrunde gelegt werden.

Eine zweite Arbeit von NÄBAUER und SCHUBERT, die demnächst zum Druck gegeben wird, erweitert die Rechnung auf den recht komplizierten Fall endlicher Störungen und führt zum gleichen Ergebnis wie die erste Arbeit.

Eine ausreichende Zusatzhypothese ist z.B. die Annahme einer Oberflächenenergie an der Phasengrenzfläche, eventuell auch die Annahme endlicher Dicke der Phasengrenzfläche, die aber schon atomistischen Einschlag enthält. Beide Zusatzhypothesen wurden schon mehrfach von anderen Forschern bei anderem Anlaß gemacht.

Einen Vergleich dieser Ergebnisse mit den für unendlich ausgedehnte Körper im longitudinalen Feld von F. BECK [*10*] erhaltenen Resultaten bringt NÄBAUER in seiner Arbeit.

Literatur

[*1*] NÄBAUER, M.: Z. Physik **141**, 416 (1955). — [*2*] MEISSNER, W., u. R. DOLL: Z. Physik **140**, 340 (1955). — [*3*] MEISSNER, W., u. F. HEIDENREICH: Phys. Z. **37**, 449 (1936). — [*4*] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, 2. Aufl., S. 99 u. f. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. — [*5*] LONDON, F.: Superfluids, Vol. I. New York: John Wiley & Sons; London: Chapman & Hall 1950. — [*6*] LANDAU, L.: Phys. Z. Sowjet. **10**, H. 2 (1937). — [*7*] PIPPARD, A.B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **216**, 547 (1953). — [*8*] MESHKOVSKY, G.A., i A.I. SHALNIKOV: J. Physik USSR. **2**, 1 (1947). — [*8*] SCHAWLOW, A.L., B.T. MATTHIAS, H.W. LEWIS and G.E. DEVLIN: Phys. Rev. **95**, 1344 (1954). — [*10*] BECK, F.: Phys. Rev. **98**, 852 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 612—630 (1957)

Aus der Kommission für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Herrsching

Theoretische Untersuchungen über die Stabilität einer zylindrischen Phasengrenzfläche zwischen Supra- und Normalleiter im zirkularen Magnetfeld

A. Verhalten bei virtuellen, infinitesimalen, räumlich periodischen Wellungen der Grenzfläche

Von

MARTIN NÄBAUER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. April 1957)

Eine experimentelle Untersuchung des Verfassers [*1*] ergab, daß im Innern eines einkristallinen Hohlzylinders in einem zirkularen Magnetfeld eine zylindrische Phasengrenzfläche supraleitend—nichtsupraleitend auftritt, falls die magnetische Feldstärke an der Innenwand über, an der Außenwand unter der kritischen liegt. In der vorliegenden Arbeit ist untersucht, ob das experimentelle Ergebnis mit der phänomenologischen Theorie der Supraleitung in Einklang ist. Dazu werden Rechnungen darüber angestellt, ob die Phasengrenze gegenüber virtuellen, infinitesimalen, räumlich periodischen Wellungen stabil oder labil ist. Die Einflüsse der Zylinderenden werden diskutiert. Es zeigt sich, daß die phänomenologische Theorie erst bei einer Erweiterung Stabilität ergibt. Als Erweiterung kommt die von anderer Seite bereits aus anderen Gründen vorgeschlagene Annahme einer Oberflächenenergie oder einer Übergangsschicht endlicher Dicke zwischen Supraleiter und Nichtsupraleiter in Frage. Die Einführung einer kleinsten, zulässigen Länge der Störungen, die von BECK [*11*] bei seiner theoretischen Behandlung der unendlich ausgedehnten ebenen und unendlich langen zylindrischen Phasengrenze im longitudinalen Magnetfeld vorgeschlagen wurde, genügt nicht als Zusatzhypothese. Da es denkbar wäre, daß die Grenzfläche bei endlichen räumlichen Wellungen wieder stabil wird, ist diese Frage in einer weiteren Arbeit zusammen mit G. SCHUBERT behandelt. Sie führt zum gleichen Ergebnis wie die vorliegende Arbeit.

I. Einleitung

Eine frühere experimentelle Arbeit [*1*] ergab folgendes: In einem Blei-Hohlzylinder mit zirkularem Magnetfeld, das durch den Strom in einer toroidalen Wicklung erzeugt wird, bildet sich bei geeigneter Wahl der Stromstärke und damit des Feldes eine zylindrische Phasengrenzfläche zwischen einem normalleitenden und einem supraleitenden Teil des Hohlzylinders aus. In Fig. 1 sind die in diesem Fall vorliegenden Verhältnisse dargestellt. Die magnetische Feldstärke im normalleitenden

Teil des Hohlzylinders, an der Oberfläche des supraleitenden Teils und vor allem an der Phasengrenze hängt nur von der Stromstärke in der Wicklung und dem Abstand r von der Zylinderachse ab. Sie ist gegeben durch:

$$H = \frac{Z}{r}, \tag{1}$$

wobei Z dem Strom in der toroidalen Wicklung proportional ist. Auf der zylindrischen Phasengrenze ist die Feldstärke überall konstant. Im supraleitenden Teil des Hohlzylinders ist die Feldstärke nicht mehr durch (1) gegeben. Im Supraleiter fließen Abschirmströme, die einen schnellen Abfall des Magnetfelds im Inneren des Supraleiters hervorrufen. An der Phasengrenzfläche im Supraleiter muß die Stromdichte gerade den kritischen Wert J_c haben.

Es soll nun untersucht werden, ob der experimentelle Befund, nämlich das Auftreten einer zylindrischen Phasengrenze im Hohlzylinder endlicher Länge, mit der London-von Laueschen phänomenologischen Theorie der Supraleitung vereinbar ist.

II. Einfluß der endlichen Länge

Es gibt vom Standpunkt der phänomenologischen Theorie aus zwei verschiedene Ursachen, die das Auftreten der zylindrischen Phasengrenze verhindern könnten. Die erste dieser Ursachen ist der Einfluß der endlichen Länge des Hohlzylinders. Durch die endliche Länge wird zwar die Gültigkeit der Gl. (1) nicht berührt, die magnetische Feldstärke ist also auch bei endlicher Länge auf der Phasengrenze stets konstant. Damit die Grenze im Gleichgewicht ist, muß aber auf ihr überall die kritische Stromdichte J_c herrschen. Auch wenn dies in größerem Abstand von den Endflächen des Zylinders in genügender Näherung der Fall ist, trifft es für die Kanten an den Endflächen — im folgenden kurz als Kanten bezeichnet — sicher nicht zu. Betrachten wir die den Stellen a von Fig. 1 entsprechenden Kreise. Der Verlauf der Stromlinien in ihrer Nähe ist durch Pfeile angedeutet. Auf den Kreisen a kann die Stromdichte weder eine radiale Komponente, noch eine Komponente in Richtung der Achse noch eine Komponente tangential zu den Kreisen besitzen. Letztere ist aus Symmetriegründen ausgeschlossen, die beiden ersten können aus Stetigkeitsgründen nicht auftreten. Gäbe es nämlich eine Komponente in Richtung der Achse, dann würde ein Strom die Stirnfläche des Hohlzylinders durchsetzen, was nicht möglich ist. Gäbe es eine Komponente in radialer Richtung, dann würde ein Strom die Phasengrenze bei a durchsetzen, was ebenfalls nicht möglich ist, da dann im Normalleiter eine endliche Stromdichte auftreten würde.

Die Stromdichte bei a ist also 0, mit zunehmendem Abstand von den Kanten steigt sie an. Im mittleren Teil der Phasengrenze hat sie überall nahezu den kritischen Wert J_c. Die Gleichgewichtsbedingung für die Phasengrenze, nämlich daß auf ihr in jedem Punkt die kritische Stromdichte J_c herrschen soll, ist also von einer zylindrischen Grenzfläche endlicher Länge, obwohl auf ihr überall die magnetische Feldstärke konstant ist, nicht erfüllt. Betrachten wir etwas genauer die Art

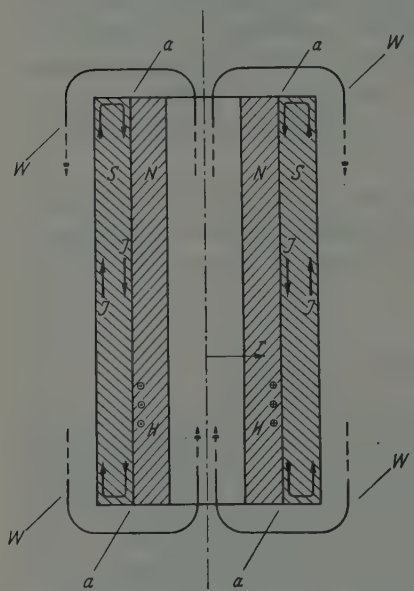


Fig. 1. Schnitt durch den Bleihohlzylinder mit zylindrischer Phasengrenze. N Normalleiter, S Supraleiter, W felderzeugende toroidale Wicklung

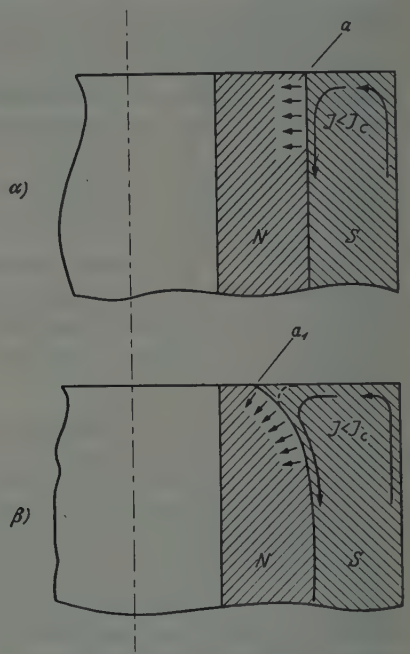


Fig. 2α u. β. Phasengrenze in Nähe der Stirnflächen des Hohlzylinders. α Zylindrische Phasengrenze, β an den Enden deformierte Phasengrenze, N Normalleiter, S Supraleiter

der Störung des Gleichgewichts in Nähe der Kanten. In Fig. 2α ist ein Teil des Hohlzylinders im Ausschnitt nochmals gezeichnet. Die Stromdichte ist auf der zylindrischen Phasengrenze in Nähe der Kanten kleiner als J_c, als Folge des nichtvorhandenen Gleichgewichts müßte die Grenzfläche sich in der durch Pfeile angedeuteten Richtung in den Normalleiter hinein verschieben. Diese Verschiebung könnte z.B. zu einer Fläche wie in Fig. 2β gezeichnet, führen. Aber auch auf dieser Fläche ist kein Gleichgewicht vorhanden, weil aus den gleichen Gründen wie in Fall α die Stromdichte im Punkt a_1 Null sein muß und deshalb nicht konstant und gleich J_c sein kann. Auch die in Fig. 2β gezeichnete Fläche müßte sich also in der durch Pfeile angedeuteten Richtung weiterverschieben. Nun muß die zylindrische Phasengrenze ja nicht

gerade in die Form übergehen, wie sie in Fig. 2β angedeutet wurde. Sie könnte z.B. in der Nähe der Stirnfläche wieder umbiegen und in einer Rundung in die Stirnfläche übergehen, wie dies in Fig. 2β gestrichelt eingezeichnet wurde. Dann wird an der Einmündung der Grenzfläche in die Stirnfläche die Stromdichte nicht mehr auf 0 abfallen. Es ist aber sehr fraglich und bedarf einer genauen Untersuchung, ob es so gestaltete Flächen gibt, auf denen die Stromdichte überall konstant ist. Es ist dabei zu bedenken, daß die Stromdichte nicht etwa willkürlich vorgegeben werden kann. Sie muß vielmehr überall im Supraleiter bis zur Phasengrenze den Londonschen Gleichungen gehorchen und sie darf auf der Phasengrenze keine Normalkomponente, sondern nur eine Tangentialkomponente haben, weil sonst auch im Normalleiter Ströme fließen würden. Außerdem muß auf der Grenzfläche noch die Beziehung (1) erfüllt sein. Welcher Zustand sich nun endgültig einstellen müßte, ist, bevor nicht weitere Untersuchungen über diesen Punkt angestellt sind, schwer zu sagen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten: 1. Es gibt überhaupt keine irgendwie geformte Grenzfläche auf der überall die Stromdichte konstant und gleich J_c ist. Dann könnte — immer vorausgesetzt, daß die Bedingung für das Gleichgewicht lautet, daß die Stromdichte auf der Phasengrenze überall gleich der kritischen sein muß, wie dies aus der phänomenologischen Theorie folgt — beim allmählichen Steigern eines Magnetfelds nie der Fall eintreten, daß Teile des Hohlzylinders normalleitend werden und ein Teil supraleitend bleibt, weil es keine Phasengrenze gibt. Der ganze Hohlzylinder müßte unstetig von Normalleitung zur Supraleitung übergehen, was unmöglich erscheint. 2. Es gibt eine Fläche, auf der überall Gleichgewicht herrscht. Diese Fläche kann unter Umständen sehr kompliziert sein und keine Ähnlichkeit mehr mit einer Zylinderfläche haben. Es könnte auch einen Zustand mit mehreren Grenzflächen, also eine Art Zwischenzustand geben. 3. Es gibt eine Fläche, auf der überall Gleichgewicht herrscht. Diese Fläche ist in genügendem Abstand von den Kanten zylindrisch. Erst in der Nähe der Kanten wird dieser Zylinder so deformiert, daß die Stromdichte überall konstant bleibt. Die Deformation der Grenzfläche kann sich unter Umständen nur auf einen sehr kleinen Bereich in unmittelbarer Nähe der Kanten beschränken, so daß sie in vielen Experimenten gar nicht bemerkt würde. Für letzteres spricht, daß das Umbiegen der Stromlinien im Supraleiter nach der Londonschen Theorie innerhalb sehr kleiner Entfernungen stattfinden kann. (Als Vergleich sei der von v. Laue ([2], S. 30) behandelte Fall des stromdurchflossenen, supraleitenden Zylinders herangezogen, der mit seiner Stirnfläche an einen normalleitenden Zylinder grenzt. Es herrscht ein zirkulares Feld. Die Stromlinien ändern ihre Richtung in Entfernungen von der Größenordnung der Eindringtiefe, also etwa 10^{-5} cm.)

Zusammenfassend können wir über den Einfluß der endlichen Länge zur Zeit nur folgendes sagen: das Auftreten einer auch in Nähe der Kanten des Hohlzylinders zylindrischen Phasengrenze ist nicht möglich, obwohl auf ihr überall die magnetische Feldstärke konstant wäre, möglich ist aber, daß eine Grenze entsteht, die, abgesehen von der Nähe der Kanten, zylindrisch ist, jedoch an den Enden in irgendeiner Weise deformiert ist.

III. Behandlung des mittleren Teils der Grenzfläche

Es gibt nun aber auch für den zylindrischen Teil der Phasengrenze, auf dem also praktisch überall die Stromdichte J_c ist, eine Ursache, die die Ausbildung einer dauernd bestehenden zylindrischen Grenzfläche unmöglich machen könnte: Die Fläche befindet sich zwar voraussetzungsgemäß im Gleichgewicht. Es ist aber noch zu untersuchen, ob dieses Gleichgewicht stabil oder labil ist. Ist es labil, dann muß statt der Abgrenzung durch die Zylinderfläche infolge der kleinen, immer vorhandenen Störungen ein anderer, stabiler Zustand auftreten. Wir wollen deshalb im folgenden untersuchen, ob sich eine zylindrische Phasengrenze, auf welcher überall gerade die kritische Stromdichte J_c herrscht, im stabilen oder im labilen Gleichgewicht befindet.

Wir fragen dazu nach den Änderungen der Stromdichte J an der Phasengrenze im Supraleiter bei einer räumlich periodischen virtuellen Deformation der Grenze etwa entsprechend Fig. 3. Die ungestörte Fläche ist dort gestrichelt eingetragen. J wird sich dabei aus zwei verschiedenen Gründen ändern. Bei einer Ausbuchtung der Zylinderfläche (a in Fig. 3) werden die Stromlinien, die die Ausbuchtung umfließen müssen, zusammengedrängt, die Stromdichte steigt deshalb an; andrerseits fließen die Ströme nun in größerer Entfernung von der Zylinderachse und verteilen sich daher auf größeren Umfang, was zu einer Abnahme der Stromdichte führt. Die Stromdichte wird also an einer Ausbuchtung größer oder kleiner als die kritische, je nachdem, welcher dieser Einflüsse überwiegt. Ganz entsprechendes gilt bei einer Einschnürung der Phasengrenze (b in Fig. 3). Wenn nun die Stromdichte bei einer virtuellen *Ausbuchtung ansteigt* und bei einer virtuellen *Einschnürung abnimmt*, dann bedeutet dies, daß sich die ungestörte Grenzfläche im *labilen Gleichgewicht* befindet. Die Londonschen Spannungen $\lambda J^2/2$ (λ ist die Londonsche Konstante), die bei ungestörter Phasengrenze voraussetzungsgemäß gerade mit dem Druck $(f_n - f_s)$ der supraleitenden Phase im Gleichgewicht waren (f_n und f_s sind die freien Energien pro Volumeneinheit der supraleitenden und normalleitenden Phase), sind dann bei einer Ausbuchtung größer als J_c, bei einer Einschnürung kleiner; sie wirken also der Deformation nicht entgegen, sondern führen sie weiter. Umgekehrt ist die Phasengrenze *stabil*, wenn die Stromdichte

bei einer virtuellen *Ausbuchtung abnimmt*, bei einer *Einschnürung zunimmt*. Es ist zu erwarten, daß das Verhalten der Stromdichte und damit der Stabilität oder Labilität von der Periodenlänge l der Störung abhängen. Dies wird im folgenden gezeigt werden.

Man könnte nun vielleicht den Einwand erheben, daß die Untersuchung der Stabilität mit Hilfe einer regelmäßigen, örtlich periodischen Störung nicht zulässig wäre, da eine solche Störung in Wirklichkeit nie vorkommt. Dieser Einwand ist unbegründet. Wir zeigen dies, indem wir von den eben betrachteten Kräften zu den Energien übergehen. Führen wir die virtuellen Verrückungen, die die glatte Zylinderfläche in die periodisch gestörte überführen, unendlich langsam, dann haben die beim Phasenübergang auftretenden Wärmemengen genügend Zeit zum Ausgleich und der Vorgang verläuft isotherm. Im isothermen Fall ist jeder stabile Zustand gekennzeichnet durch ein Minimum der Funktion $G = F + V$. F ist die freie Energie der supraleitenden und normalleitenden Phase, V das elektrodynamische Potential (siehe z. B. M. von Laue [3] und [4]). Es muß dann sein:

$$\delta G \geqq 0 \quad \text{für den stabilen Zustand.} \tag{2}$$

Bei der Variation von G sind nun alle solchen möglichen Zustände zugelassen, die aus dem ungestörten isotherm und stetig hervorgehen, also auch die verwendete, örtlich periodische Störung.

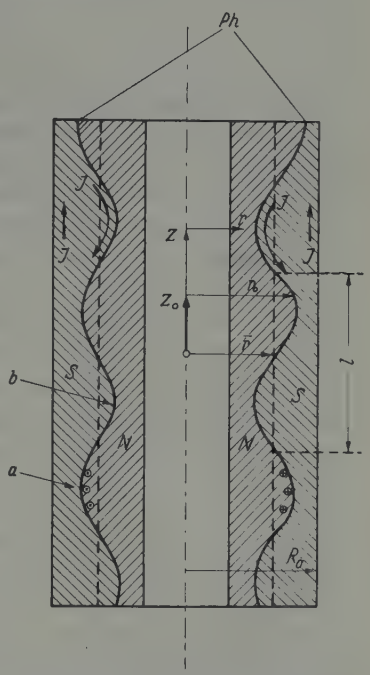


Fig. 3. Schnitt durch den Bleihohlzylinder mit ungestörter (gestrichelt) und mit periodisch deformierter Phasengrenze. N Normalleiter, S Supraleiter, ⊙ und ⊕ Durchstoßpunkte der magnetischen Kraftlinien (Kreise) durch die Schnittebene, Ph periodisch deformierte Phasengrenze

Die Änderungen δF und δV beim Übergang von der ungestörten zur gestörten Oberfläche sind:

$$\delta F = (f_n - f_s) \int \delta n \, d\sigma \quad \text{und} \quad \delta V = -\tfrac{1}{2} \int \lambda J^2 \delta n \, d\sigma.$$

δn ist die Verrückung des Oberflächenelements $d\sigma$ der Phasengrenze in Normalenrichtung. Die Integration erfolgt über die Phasengrenze. δn ist positiv, wenn die Verrückung ins Innere des Supraleiters erfolgt. Es ist also

$$\delta G = \int \{(f_n - f_s) - \tfrac{1}{2} \lambda J^2\} \delta n \, d\sigma. \tag{3}$$

Da auf der ungestörten, zylindrischen Grenzfläche die Stromdichte J voraussetzungsgemäß gerade den kritischen Wert J_c hat, wird $\delta G = 0$ beim Übergang von der ungestörten zur gestörten Fläche. Wenn die Stromdichte bei einer Ausbauchung ansteigt, bei einer Einschnürung kleiner wird, dann ergibt sich aus (3) für den Übergang von der gestörten Fläche zu einer solchen mit etwas stärkerer Störung:

$$\delta G < 0. \tag{4}$$

G hat also kein Minimum, die Grenzfläche ist in diesem Fall labil in Übereinstimmung mit dem oben bei der Betrachtung der Kräfte gewonnenen Ergebnis. Natürlich behaupten wir nicht, daß sich in diesem Fall wirklich eine periodisch gestörte Oberfläche als Endzustand einstellen müßte. Es kann und wird sicher auch andere Störungen geben, die thermodynamisch noch günstiger sind, für die also δG noch kleiner ist als im Fall der periodisch gestörten Fläche. Was wir behaupten, ist nur, daß die Fläche nicht stabil sein kann, sondern labil ist, wenn (4) gültig ist und daß sie gegenüber der speziellen periodischen Störung stabil ist, wenn 2. gilt.

Um nun das Verhalten der Stromdichte bei einer Deformation der Zylinderfläche zu ermitteln, suchen wir zuerst geeignete Lösungen der London-von Laueschen Gleichungen für das Magnetfeld $\vec{H}$ (der Pfeil weist darauf hin, daß $\vec{H}$ ein Vektor ist) im zylindersymmetrischen Fall auf. Wir benutzen das Gausssche Maßsystem. Für $\vec{H}$ ergibt sich aus den Londonschen Gleichungen im stationären Fall die Differentialgleichung:

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\vec{H} + \frac{4\pi}{\lambda c^2}\vec{H} = 0. \qquad (c = \text{Lichtgeschwindigkeit}). \tag{5}$$

Die Stromdichte berechnet sich aus:

$$\vec{J} = \frac{c}{4\pi}\operatorname{rot}\vec{H}. \tag{6}$$

Wir führen reduzierte Koordinaten ein, indem wir alle Längen auf die Eindringtiefe $\delta = c\sqrt{\frac{\lambda}{4\pi}}$ beziehen. Die Rotation in den neuen, reduzierten Koordinaten bezeichnen wir mit $\mathfrak{rot}$, während wir bei den ursprünglichen Koordinaten die Bezeichnung rot benutzten. Es gilt: $\mathfrak{rot}\,\vec{H} = \frac{1}{\delta}\operatorname{rot}\vec{H}$. Gln. (5) und (6) gehen dann über in

$$\mathfrak{rot}\,\mathfrak{rot}\,\vec{H} + \vec{H} = 0 \tag{7}$$

$$\vec{J} = \frac{c}{4\pi\delta}\mathfrak{rot}\,\vec{H}. \tag{8}$$

Nun schreiben wir (7) und (8) in zylindrischen Polarkoordinaten r, φ, z. r ist der Abstand von der Zylinderachse, die die z-Achse unseres Koordinatensystems bildet (s. Fig. 3). φ ist das von einer beliebigen Richtung aus gemessene Azimut. r, φ und z bilden ein Rechtssystem. Die Komponenten des Magnetfelds lauten in leichtverständlicher Schreibweise H_r, H_φ und H_z. Gl. (7) stellt als Vektorgleichung 3 Gleichungen für die 3 Feldkomponenten dar. Wir interessieren uns nun nur für spezielle Lösungen von (7), nämlich nur für solche, bei denen lediglich die Feldkomponente H_φ auftritt und bei denen H_φ von φ nicht abhängt. Es soll also sein $H_z = H_r = \partial H_\varphi / \partial \varphi = 0$. Setzen wir dies in (7) ein, dann bleibt von den 3 Differentialgleichungen nur eine für H_φ (das wir jetzt, weil keine andere Feldkomponente auftritt, einfach mit H bezeichnen wollen) übrig:

$$-\frac{\partial^2 H}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} H - \frac{1}{r}\frac{\partial H}{\partial r} + H = 0. \tag{9}$$

Aus (8) ergibt sich

$$\vec{J} = \frac{c}{4\pi\delta}\left\{-\frac{\partial H}{\partial z}\,\mathfrak{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial (rH)}{\partial r}\,\mathfrak{e}_z\right\} \tag{10}$$

mit den Einheitsvektoren $\mathfrak{e}_r$ und $\mathfrak{e}_z$.

Als Lösung von (9) werde mit den beliebigen reellen Konstanten A und ψ gesetzt:

$$H = A \cdot \mathfrak{H}_1^{(1)}\left(i\sqrt{\nu^2+1}\,r\right)\sin(\nu z + \psi). \tag{11}$$

$\mathfrak{H}_1^{(1)}$ ist die Hankelsche Funktion erster Art mit dem Index 1, sie geht für $r \to 0$ nach $-\infty$ und für $r \to \infty$ nach 0. ν ist ein beliebiger reeller Parameter, der die Periodizität der Lösung (11) entlang der Achse bestimmt. Wir setzen $\nu = n \cdot \omega$ $(n = 0, 1, 2 \ldots)$ und setzen als neue allgemeine Lösung von (9) mit den beliebigen reellen Konstanten A_n und ψ_n an:

$$H = A_0 \mathfrak{H}_1^{(1)}(i r) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \mathfrak{H}_1^{(1)}\left(i\sqrt{(n\omega)^2+1}\,r\right)\sin(n\omega z + \psi_n). \tag{12}$$

Mit (12) können durch geeignete Wahl der Konstanten beliebige zylindersymmetrische Lösungen von (9) dargestellt werden, die für $r \to \infty$ für H den Wert Null geben.

Für unseren Zweck werden wir im folgenden mit der spezialisierten Lösung

$$H = C \cdot \mathfrak{H}_1^{(1)}(i r) + \varepsilon\, \mathfrak{H}_1^{(1)}\left(i\sqrt{\omega^2+1}\,r\right)\sin\omega z \tag{13}$$

rechnen, in der C und ε reelle Konstante sind. Wir bemerken: Für $\varepsilon = 0$ sind die Flächen konstanter Feldstärke konzentrische Zylinder. Für $\varepsilon \neq 0$ gehen sie in Rotationsflächen über, die ihren Durchmesser

entlang der z-Achse periodisch verändern. Aus (13) und (10) erhält man durch Differenzieren die Stromdichte:

$$\left.\begin{aligned}\vec{J} = \frac{c}{4\pi\delta}\{&-\varepsilon\omega\,\mathfrak{H}_1^{(1)}\left(i\sqrt{\omega^2+1}\,r\right)\cos\omega z\cdot \mathfrak{e}_r + \\ &+\left[C\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\,r) + \varepsilon\sqrt{\omega^2+1}\,i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}\left(i\sqrt{\omega^2+1}\,r\right)\sin\omega z\right]\cdot \mathfrak{e}_z\}.\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

$\mathfrak{H}_0^{(1)}$ ist die Hankelsche Funktion erster Art mit Index 0. Später werden wir das Quadrat der Stromdichte benötigen:

$$\left.\begin{aligned}J^2 = \frac{c^2}{(4\pi)^2\,\delta^2}\{&\left[\varepsilon\omega\,\mathfrak{H}_1^{(1)}\left(i\sqrt{\omega^2+1}\,r\right)\cos\omega z\right]^2 + \\ &+\left[C\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\,r) + \varepsilon\sqrt{\omega^2+1}\,i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}\left(i\sqrt{\omega^2+1}\,r\right)\sin\omega z\right]^2\}.\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Wir müssen nun die Randbedingungen einführen, denen (13) gehorchen muß. Das Magnetfeld in der Bohrung des Hohlzylinders und in einem Teil der Zylinderwand, soweit diese normalleitend ist, ist gegeben durch Gl. (1)

$$H = \frac{Z}{r}.$$

Auf der Phasengrenze muß dieses Magnetfeld mit dem nach Gl. (13) berechneten übereinstimmen. Auf ihr gilt also, wenn r_0, z_0, die Koordinaten der Phasengrenze sind:

$$\frac{Z}{r_0} = C\cdot\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\,r_0) + \varepsilon\,\mathfrak{H}_1^{(1)}\left(i\sqrt{\omega^2+1}\,r_0\right)\sin\omega z_0. \quad (16)$$

(16) stellt, als Gleichung in r_0 und z_0 aufgefaßt, die Bestimmungsgleichung für die Phasengrenze dar. Es sei noch bemerkt, daß man in Gl. (13) eigentlich noch eine weitere Lösung hinzufügen müßte, damit man die Randbedingungen an der Außenseite des Hohzylinders ($r = R_a$) erfüllen kann. Diese Lösung kann bekanntlich dann vernachlässigt werden, wenn die supraleitende Schicht dick ist gegen die Eindringtiefe. Dieser Fall ist im Experiment verwirklicht und wird hier zugrunde gelegt.

Nun muß noch gezeigt werden, daß die Stromlinien im Supraleiter die durch (16) gegebene Phasengrenze nicht durchsetzen. Wäre dies nämlich der Fall, dann würden aus Stetigkeitsgründen auch im Normalleiter Ströme fließen und (13) wäre in Verbindung mit der Randbedingung (16) keine Lösung unseres Problems. Wir geben den zu fordernden Beweis allgemein für eine beliebige, zylindersymmetrische Lösung $T(z, r)$ unserer Feldgleichung (5). Es sei

$$H = T(z, r); \quad H = H_\varphi; \quad H_r = H_z = 0; \quad (17)$$

Die der Gl. (16) entsprechende Beziehung für die Phasengrenze lautet

$$\frac{Z}{r_0} = T(z_0, r_0). \tag{18}$$

Durch differenzieren erhalten wir aus (18)

$$\frac{dz_0}{dr_0} = -\frac{\frac{\partial T}{\partial r_0} + \frac{Z}{r_0^2}}{\frac{\partial T}{\partial z_0}} = -\frac{\frac{\partial T}{\partial r_0} + \frac{T}{r_0}}{\frac{\partial T}{\partial z_0}}. \tag{19}$$

Der Differentialquotient (19) bedeutet die Richtungstangente der Schnittkurve der Rotationsfläche (18) mit einer Fläche $\varphi = \text{const}$. Wir zeigen nun, daß die Stromlinien die gleichen Richtungstangenten besitzen. Sie können dann die Fläche (18) nicht durchsetzen.

Die Stromdichte ist nach (10)

$$\vec{J} = \frac{c}{4\pi\delta}\left\{-\frac{\partial T}{\partial z}\mathfrak{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial(rT)}{\partial r}\mathfrak{e}_z\right\}.$$

Der Richtungstangens m jeder Stromlinie in jedem Punkt r_0, z_0 ist dann

$$m = -\frac{\frac{1}{r}\frac{\partial(rT)}{\partial r}}{\frac{\partial T}{\partial z}} = -\frac{\frac{T}{r} + \frac{\partial T}{\partial r}}{\frac{\partial T}{\partial z}}. \tag{20}$$

Gl. (19) und (20) sind identisch, womit gezeigt ist, daß die Phasengrenze von Stromlinien nicht durchsetzt wird.

Wir kehren zurück zu Gl. (16), der Bestimmungsgleichung für die Phasengrenze. Für $\varepsilon = 0$ wird diese ersichtlich eine glatte Zylinderfläche. Wir verfügen nun über die bisher noch unbestimmte Konstante C in der Weise, daß auf einer bestimmten Zylinderfläche mit dem Radius $\bar{r}$ gerade die kritische Stromdichte J_c herrschen soll. Aus (15) ergibt sich mit $\varepsilon = 0$ eine Bestimmungsgleichung für C:

$$J_c^2 = +\frac{c^2}{(4\pi)^2\,\delta^2}\cdot C^2\{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\,\bar{r})\}^2. \tag{21}$$

Der Zylinder mit dem Radius $\bar{r}$ ist also die Ausgangsfläche, deren Stabilität untersucht werden soll. Durch stetiges Verändern des Parameters ε, von 0 ausgehend, verwandelt sich die glatte Ausgangsfläche stetig in eine solche, die längs der z-Achse periodisch gestört ist. $\bar{r}$ möge als „Gleichgewichtsradius" bezeichnet werden, weil voraussetzungsgemäß auf ihm die Kräfte auf der Phasengrenze im Gleichgewicht sind. Durch Einführung des kritischen Feldes an der Ebene, H_c, entsteht

aus (21) infolge des bekannten Zusammenhangs $J_c = \frac{c H_c}{4\pi\delta}$:

$$C = -\frac{H_c}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})}. \tag{22}$$

Wir bemerken, daß C reell ist. Das Vorzeichen von C war in (21) noch nicht festgelegt; in (22) wählten wir für C das negative Vorzeichen, damit die magnetische Feldstärke in (13) (wegen $\mathfrak{H}_1^{(1)}(ir) < 0$) positiv wird. Unsere Bedingung, daß $\bar{r}$ der Gleichgewichtradius sein soll, kann natürlich nur bei geeigneter Wahl der Konstanten Z erfüllt werden. Da Z dem felderzeugenden Strom proportional ist, bedeutet dies, daß $\bar{r}$ nur Gleichgewichtsradius sein kann bei geeigneter Größe des felderzeugenden Stroms. Aus Gl. (16) ergibt sich als Bestimmungsgleichung für Z:

$$Z = \bar{r} \cdot C \cdot \mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r}). \tag{23}$$

Betrachten wir nun das Verhalten der Grenzfläche für infinitesimal kleine Werte $\delta\varepsilon$ des Parameters ε. Wir fassen irgendeinen Wert von z_0 ins Auge und betrachten für den Augenblick das zugehörige r_0 als Funktion von ε. Dann berechnen wir $\left(\frac{d r_0}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}$ aus Gl. (16):

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d r_0}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} = -N \cdot \sin\omega z_0; \quad \text{mit} \quad & N = \frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\sqrt{w^2+1}\,\bar{r})}{C\,i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})} \\ & N > 0 \quad \text{wegen} \quad C < 0, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

r_0 ist dann gegeben durch:

$$r_0 = \bar{r} + \left(\frac{d r_0}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} \cdot \delta\varepsilon$$

mit (24) ergibt dies für r_0:

$$r_0 = \bar{r} - \delta\varepsilon \cdot N \sin\omega z_0. \tag{25}$$

(25) zeigt die Form der Phasengrenze für infinitesimal kleine ε. Der Parameter ω hängt mit der räumlichen Periodizität, der in Fig. 3 eingezeichneten Störungslänge l durch die Beziehung $\omega = 2\pi/l$ zusammen.

Wir berechnen nun J^2, das Quadrat der Stromdichte, auf der Phasengrenze. Nach (15) ist J^2 Funktion von z, r und ε, auf der Grenzfläche also Funktion von z_0, r_0 und ε. Da wegen (16) r_0 Funktion von ε und z_0 ist, gilt in leicht verständlicher Schreibweise, wenn $D(\varepsilon, r, z)$ die in (15) auf der rechten Seite stehende Funktion bedeutet:

$$J^2 = D(\varepsilon, r_0, z_0) = D\big(\varepsilon, r_0(\varepsilon, z_0), z_0\big)$$

$$\left(\frac{\partial J^2}{\partial\varepsilon}\right)_{z_0=\text{const}} = \left(\frac{\partial D}{\partial\varepsilon}\right)_{\substack{z_0=\text{const}\\ r_0=\text{const}}} + \left(\frac{\partial D}{\partial r_0}\right)_{\substack{z_0=\text{const}\\ \varepsilon=\text{const}}} \cdot \left(\frac{\partial r_0}{\partial\varepsilon}\right)_{z_0=\text{const}} \tag{26}$$

Wir betrachten wieder einen festen Wert von z_0. Dann ist J^2 auf der Phasengrenze nur Funktion von ε. Differenzieren von (15) unter

Beachtung von (26) ergibt:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dJ^2}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} = \frac{2c^2}{(4\pi)^2\delta^2}\cdot C\Big\{&\sqrt{\omega^2+1}\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}\big(i\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}\big)\sin\omega z_0 + \\ &+ C\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})\,\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r})\left(\frac{dr_0}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}\Big\}.\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Durch Einsetzen von (24) in (27) erhalten wir endlich

$$\left(\frac{dJ^2}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0} = P\cdot Q\cdot\sin\omega z_0 \quad (28)$$

mit

$$P = \frac{2c^2}{(4\pi)^2\delta^2}\cdot C; \qquad P<0 \quad \text{wegen} \quad C<0$$

und

$$Q = \Big\{\sqrt{\omega^2+1}\,i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}\big(i\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}\big) - \mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r})\cdot\mathfrak{H}_1^{(1)}\big(i\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}\big)\Big\}. \quad (29)$$

Für infinitesimal kleine Werte $\delta\varepsilon$ des Parameters ε wird das Quadrat der Stromdichte wegen (21):

$$J^2 = J_c^2 + \left(\frac{dJ^2}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}\delta\varepsilon.$$

Mit (28) ergibt sich:

$$J^2 = J_c^2 + P\cdot Q\cdot\sin\omega z_0\cdot\delta\varepsilon. \quad (30)$$

Durch Vergleich von (25) und (30) erkennen wir, da P negativ reell und N positiv reell ist:

1. Wenn $Q>0$, dann wird bei einer Einschnürung der Phasengrenze ($r_0<\bar{r}$) die Stromdichte auf ihr kleiner als die kritische Stromdichte J_c, bei einer Ausbauchung ($r_0>\bar{r}$) wird sie größer.

2. Wenn $Q<0$, dann wird bei einer Einschnürung der Phasengrenze ($r_0<\bar{r}$) die Stromdichte auf ihr größer als die kritische Stromdichte J_c, bei einer Ausbuchtung ($r_0>\bar{r}$) wird sie kleiner.

Nach dem zu Beginn von Abschnitt III Gesagten bedeutet dies, daß die Grenzfläche labil ist für $Q>0$ und stabil für $Q<0$.

Das Verhalten der Grenzfläche hängt also vom Vorzeichen der Größe Q ab. Q ist Funktion nur des Parameters ω und des Gleichgewichtsradius $\bar{r}$.

Wir untersuchen nun das Vorzeichen von Q, das durch (29) gegeben ist. Da

$$i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}\big(i\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}\big) > 0$$

für alle reellen und positiven $\bar{r}$ und ω, ist das Vorzeichen von Q identisch mit dem der Funktion

$$R(\bar{r},\omega) = \frac{Q}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\sqrt{w^2+1}\,\bar{r})} = \sqrt{\omega^2+1} - \frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r})\cdot\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\sqrt{w^2+1}\,\bar{r})}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})\cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\sqrt{w^2+1}\,\bar{r})} \quad (31)$$

$$= \sqrt{\omega^2+1} - S(\bar{r})\cdot S\big(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}\big). \quad (31\text{a})$$

Der Verlauf der beiden Summanden rechts in (31a) ist in Fig. 4 als Funktion von ω bei einem beliebigen, vorgegebenen $\bar{r}$ dargestellt. Das Verhalten des 2. Summanden erkennen wir am besten durch Betrachtung der Funktion:

$$S(\bar{r}) = \frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r})}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})} \tag{32}$$

Man kann nun zeigen, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, daß $dS/d\bar{r}$ im Intervall $0 < \bar{r} < \infty$ sein Vorzeichen nicht ändert. Dann

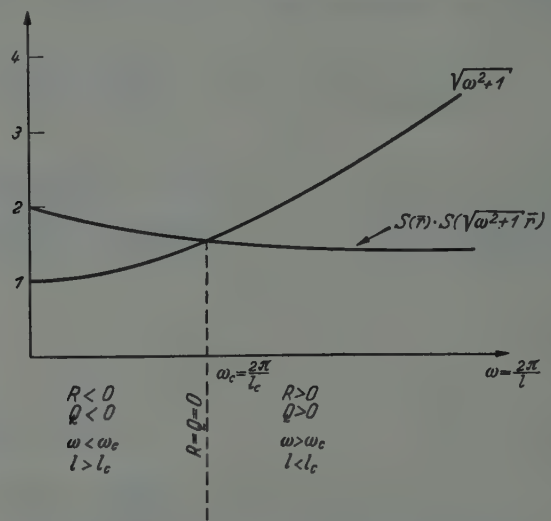


Fig. 4. Graphische Bestimmung der kritischen Störungslänge l_c

ist $S(\bar{r})$ eine monotone Funktion von $\bar{r}$. Ebenso muß $S(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r})$ monotone Funktion von ω im Bereich $0 < \omega < \infty$ sein, da in diesem Bereich $\sqrt{\omega^2+1}$ monotone Funktion von ω ist. Das Produkt

$$S(\bar{r}) \cdot S(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}) = \frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r}) \cdot \mathfrak{H}_1^{(1)}(i\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r})}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r}) \cdot i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r})}$$

ist dann, wie seine Faktoren, ebenfalls monotone Funktion von $\bar{r}$ und ω.

Es gilt:

für $\omega = 0$ $\quad S(\bar{r}) \cdot S(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}) = \left(\frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r})}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})}\right)^2 > +1,$

für $\omega \to \infty$ $\quad S(\bar{r}) \cdot S(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r}) \to \left(-\frac{\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r})}{i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r})}\right) > +1,$

für $\omega =$ const wird $S(\bar{r}) \cdot S(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r})$ kleiner, wenn $\bar{r}$ größer wird.

Aus Fig. 4 lesen wir nun ab:

Für irgendein vorgegebenes $\bar{r}$, d. h. einen vorgegebenen Gleichgewichtsradius unserer Zylinderfläche gibt es stets einen einzigen Wert

von ω, für den $R = Q = 0$; dieser Wert, den wir mit ω_c bezeichnen, trennt Störungen, für die die Grenzfläche stabil ist, von solchen, für die sie labil ist, denn für alle $\omega > \omega_c$ wird $Q > 0$ und die Fläche deshalb labil, für alle $\omega < \omega_c$ wird $Q < 0$, die Grenzfläche stabil. Gehen wir vom Parameter ω zu den „Störungslängen" l mittels der Beziehung $\omega = 2\pi/l$ über und bezeichnen den zu ω_c gehörigen Wert von l mit l_c, dann ergibt sich aus obiger Überlegung:

Bei vorgegebenem $\bar{r}$ läßt sich eine bestimmte kritische Störungslänge l_c ermitteln. Gegen Störungen mit größerer Länge ist die Grenzfläche stabil, gegen solche mit kleinerer Länge ist sie labil.

Ebenso erkennen wir aus Fig. 4: Wenn wir den Gleichgewichtsradius $\bar{r}$ verkleinern, dann werden alle Werte von $S(\bar{r}) \cdot S(\sqrt{\omega^2+1}\,\bar{r})$ größer, ω_c rückt dann zu größeren Werten. *Das bedeutet, daß eine Verkleinerung des Gleichgewichtsradius die kritische Störungslänge verkleinert. Entsprechendes gilt für eine Vergrößerung von $\bar{r}$.*

Damit ist unser Ziel, die Stabilitätsuntersuchung einer Zylinderfläche bei kleinen Störungen, erreicht und wir wollen unsere Ergebnisse jetzt auf einen Zylinder anwenden, wie er in unseren früheren Experimenten verwendet wurde. Wir hatten damals einen Zylinderradius von 2,3 cm. Bezogen auf die Eindringtiefe $\delta = 5 \cdot 10^{-6}$ ergibt dies einen Gleichgewichtsradius von

$$\bar{r} = \frac{2{,}3}{5 \cdot 10^{-6}} = 0{,}46 \cdot 10^6.$$

Bei so großem Argument können wir die asymtotischen Reihen der Hankelfunktionen verwenden. Sie lauten:

$$i\,\mathfrak{H}_0^{(1)}(i\bar{r}) = \frac{e^{-\bar{r}}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}\bar{r}}}\left\{1 - \frac{0{,}125}{\bar{r}} + F\left(\frac{0{,}07}{\bar{r}^2}\right)\right\},$$

$$\mathfrak{H}_1^{(1)}(i\bar{r}) = \frac{-e^{-\bar{r}}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}\bar{r}}}\left\{1 + \frac{0{,}375}{\bar{r}} + F\left(\frac{0{,}11}{\bar{r}^2}\right)\right\}.$$

F ist ein Fehler, dessen absoluter Betrag kleiner ist als das Argument von F. Setzt man die asymptotischen Entwicklungen in (31) ein, dann folgt für den hier betrachteten Fall

$$R = 0$$

bei Vernachlässigung aller quadratischen Glieder in $\bar{r}$:

$$(\sqrt{\omega_c^2+1})^2 \approx \sqrt{\omega_c^2+1}\left(1 + \frac{0{,}500}{\bar{r}}\right) + \frac{0{,}500}{\bar{r}}. \tag{33}$$

Auflösung nach $\sqrt{\omega_c^2+1}$ ergibt

$$\sqrt{\omega_c^2+1} \approx 1 + \frac{1}{\bar{r}}$$

und schließlich

$$\omega_c^2 = \frac{(2\pi)^2}{l_c^2} \approx \frac{2}{\bar{r}}. \tag{34}$$

(34) zeigt den besonders einfachen Zusammenhang zwischen ω_c bzw. l_c und $\bar{r}$ bei großen Werten von $\bar{r}$. Mit $\bar{r} = 0{,}46 \cdot 10^6$ ergibt sich:

$$l_c \approx 2\pi \sqrt{\frac{\bar{r}}{2}} = 30 \cdot 10^2 \qquad (l_c \text{ in reduzierten Einheiten}).$$

Zur Umrechnung in cm ist mit der Eindringtiefe $\delta = 5 \cdot 10^{-6}$ cm zu multiplizieren:

$$L_c = l_c \cdot \delta = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}. \tag{35}$$

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß eine zylindrische Phasengrenze vom Radius 2,3 cm labil ist gegenüber allen Störungen, die kleiner sind als $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm.

IV. Diskussion

Da sich eine zylindrische Phasengrenze mit zirkularem Feld, entgegen dem experimentellen Ergebnis [*1*], wie im Vorstehenden gezeigt wurde, nach der linearen London-von Laueschen phänomenologischen Theorie der Supraleitung im labilen Gleichgewicht befindet, kann eine solche Grenzfläche auf die Dauer nicht bestehen. An diesem Ergebnis ändert sich auch nichts, wenn man an Stelle der hier benützten infinitesimal kleinen Störungen der Phasengrenze das Verhalten bei Störungen endlicher Amplitude untersucht, wie das in einer gemeinsamen Arbeit zusammen mit G. SCHUBERT, die demnächst erscheint, geschieht. Es müßte sich nach der Theorie also ein anderer, stabiler Zustand einstellen, der nicht durch eine zylindrische Grenzfläche gekennzeichnet ist. Dies auch dann, wenn man noch den Einfluß der Kanten an den Endflächen des Zylinders berücksichtigt, da dieser, wie in Abschnitt II qualitativ dargelegt wurde, ebenfalls das Auftreten einer zylindrischen Phasengrenze verhindert, wobei es noch der näheren Untersuchung bedarf, ob der Einfluß der Kanten die Grenzfläche nur in der Nähe der Endflächen verändert oder auch in größerer Entfernung. Wir brauchen jedoch hier auf die Einflüsse der Kanten nicht weiter einzugehen, da auch ohne sie, wie wir ja eben festgestellt haben, wegen der Labilität der zylindrischen Grenzfläche diese nicht als stationärer Zustand auftreten kann.

Die lineare phänomenologische Theorie der Supraleitung reicht demnach zur Erklärung der Experimente nicht aus, sie bedarf einer Ergänzung oder Änderung. Als Ergänzung kommen z.B. gewisse Zusatzhypothesen zur Theorie in Frage, wie sie von anderen Autoren bei anderen Anlässen vorgeschlagen wurden. Eine dieser Zusatzhypothesen ist die Annahme einer Oberflächenenergie [*5*] an der Phasengrenze

zwischen Supra- und Normalleiter. Gegen eine solche Annahme kann man allerdings gewisse Bedenken erheben. Einmal ist die physikalische Ursache nicht zu erkennen, die zur Oberflächenenergie führt, zum anderen ist es sehr unbefriedigend, daß die Oberflächenenergie an der Phasengrenze, die nach der Londonschen Theorie eine Fläche im geometrischen Sinne ist, lokalisiert sein soll, da wirkliche Flächenenergien in der Physik nie vorkommen. Die Energie ist vielmehr bei den sog. Oberflächenenergien immer innerhalb einer Schicht endlicher, wenn auch sehr kleiner Dicke verteilt (siehe dazu auch GINSBURG [*6*], S. 165). Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß die aus der London-von Laueschen Theorie sich ergebende Auffassung der Phasengrenze als einer Fläche im geometrischen Sinn, bei deren Durchschreiten sich sowohl die Supraleitkonstante λ als auch die Stromdichte J unstetig ändern, wohl nur eine Näherung darstellen kann, während eine weitergehende Theorie einen stetigen Übergang an der Phasengrenze ergeben müßte. Leider wird die sprunghafte Änderung von λ und J auch durch die Erweiterung der linearen Theorie zur nichtlinearen nicht beseitigt.

Wir wollen jedoch für einen Augenblick unsere Bedenken gegen die Einführung der Oberflächenenergie als Zusatzhypothese zur London-von Laueschen Theorie zurückstellen, um zu sehen, welche Konsequenzen diese Annahme bezüglich unserer Experimente hat. Nach v. LAUE [*2*] ändern sich die Gleichgewichtsbedingungen auf der Phasengrenze. Außer der Differenz der freien Energien und den durch die Stromdichte hervorgerufenen Londonschen Spannungen tritt ein zusätzliches, von der Oberflächenenergie herrührendes Glied auf, welches noch von den Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche an der gerade betrachteten Stelle abhängt. Man kann sich, was hier jedoch nicht weiter durchgeführt werden soll, an Hand der erweiterten Gleichgewichtsbedingungen leicht überlegen, daß die zylindrische Phasengrenze bei geeigneter Größe der Oberflächenenergie nicht mehr labil ist. Es ist zu vermuten, bedarf jedoch noch näherer Untersuchung, daß auch der Labilität bewirkende Einfluß der Kanten an den Endflächen bei Annahme der Oberflächenenergie nur zu einer Deformation der Phasengrenze in unmittelbarer Nähe dieser Enden führt, während sie in größerer Entfernung praktisch zylindrisch bleibt. Die Schwierigkeit in der Erfüllung der Gleichgewichtsbedingungen an den Kanten liegt ja, wenn *keine* Oberflächenenergie angenommen wird, darin, daß die Stromdichte auf der Grenzfläche konstant sein muß. Bei Annahme der Oberflächenenergie lautet die Gleichgewichtsbedingung nicht mehr $J = J_c$, die zum Gleichgewicht erforderliche Stromdichte hängt noch von der Krümmung der Phasengrenze ab. Es besteht daher wohl die Möglichkeit, durch entsprechende Deformation in der Nähe der Kanten überall auf der Grenzfläche Gleichgewicht herzustellen.

GINSBURG und LANDAU [7] haben die Oberflächenenergie nicht als Zusatzhypothese zur London-von Laueschen Theorie eingeführt, sondern erhalten sie durch eine grundsätzliche Änderung der phänomenologischen Theorie. Dabei wird eine neue, skalare Feldgröße, die Dichte der Supraleitungselektronen, eingeführt, die so bestimmt wird, daß die freie Energie des Supraleiters ein Minimum wird. Es ergibt sich, daß die Phasengrenze keine Fläche im geometrischen Sinn mehr ist, vielmehr erfolgt ein kontinuierlicher Übergang der Dichte der Supraleitungselektronen, wenn man die Phasengrenze durchschreitet. Da dieser Übergang innerhalb sehr kurzer Distanz vor sich geht, kann man immer noch von einer Phasengrenze sprechen, die nun aber endliche Dicke hat. Die Oberflächenenergie wird durch den Dichtegradienten der Supraleitelektronen hervorgerufen. Da dieser Dichtegradient über die ganze endliche Dicke der Phasengrenze von 0 verschieden ist, ist die Oberflächenenergie nun nicht mehr auf einer geometrischen Grenzfläche lokalisiert, sondern über die ganze Übergangsschicht verteilt. Sie kann aber formal als Flächenenergie bezeichnet werden, solange man Dimensionen im Auge hat, die groß sind gegenüber der Dicke der Übergangsschicht. Damit entfallen hier die Bedenken gegen die Oberflächenenergie, die vorhin bei ihrer Einführung als Zusatzhypothese zur London-von Laueschen Theorie angegeben wurden. Allerdings können gegen die Ginsburg-Landausche Theorie wieder andere Einwände gebracht werden. Zum Beispiel scheint die Ableitung der Stromdichte aus dem allgemeinen quantenmechanischen Ausdruck für die Stromdichte (GINSBURG [6], S. 167) unter Benützung „effektiver Wellenfunktionen" etwas gewagt, solange man nicht weiß, ob diese „effektiven Wellenfunktionen" wirklich Wellenfunktionen sind, d.h. Funktionen, die das quantenmechanische Problem der Metallelektronen im Supraleiter lösen.

Eine andere Änderung der phänomenologischen Theorie wurde von PIPPARD [8], [9] vorgeschlagen. Er geht von der Annahme aus, daß der Ordnungszustand der Elektronen beim Durchschreiten der Phasengrenze sich sicher nicht unstetig ändern wird, sondern daß ein kontinuierlicher Übergang stattfinden muß, der wieder eine endliche Dicke der Phasengrenze zur Folge hat. PIPPARD zeigt qualitativ, daß dies unter Umständen zu einer Oberflächenenergie führt. Auch diese muß, wie bei GINSBURG, über die ganze Dicke der Grenzfläche verteilt sein und kann deshalb nur mit der oben gemachten Einschränkung als Flächenenergie bezeichnet werden. Da die Pippardsche Theorie zu einer Oberflächenenergie führt, beseitigt sie vermutlich auch die Labilität des Hohlzylinders, jedoch bedarf dies noch einer genaueren Untersuchung.

Schließlich muß man die Möglichkeit ins Auge fassen, daß die Existenz einer stabilen Phasengrenze im Hohlzylinder überhaupt nicht durch

eine phänomenologische Theorie, sondern nur durch eine atomistische Theorie erklärt werden kann, ähnlich wie gewisse Erscheinungen des Ferromagnetismus nicht durch eine, große Bereiche im Mittel erfassende, Feldtheorie verständlich gemacht werden können. Zum Beispiel würde eine Domänenstruktur der völlig supraleitenden Phase [*10*] nur atomistisch erfaßbar sein.

Welche der eben aufgeführten Möglichkeiten zur Beseitigung des Widerspruchs zwischen Theorie und Experiment nun die richtige ist, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Dies kann wohl erst erfolgen durch weitere geeignete Experimente. *Auf jeden Fall ergibt sich aber aus der vorliegenden Arbeit, daß die London-von Lauesche phänomenologische Theorie der Supraleitung ohne Zusatzhypothese nicht ausreicht zur Erklärung der Experimente.*

Es werde nun noch kurz auf eine Arbeit von F. Beck [*11*] eingegangen, der die Stabilität unendlich ausgedehnter ebener und unendlich langer zylindrischer Phasengrenzen im longitudinalen Feld untersuchte. Es sei zunächst bemerkt, daß die Gln. (12) und (13) in der vorliegenden Arbeit ganz den bei Beck vorkommenden Gln. (3) und (6) entsprechen, nur mit dem Unterschied, daß durch sie dort das ebene Problem, hier das zylindrische mit zirkularem Feld gelöst wurde. Beck fand, daß ebene Grenzflächen und zylindrische im longitudinalen Feld ebenso wie die von uns untersuchten zylindrischen Phasengrenzen mit zirkularem Feld, labil sein müssen und deshalb auf die Dauer nicht bestehen können. Während aber das Ergebnis der theoretischen Untersuchung bei Beck und bei uns im wesentlichen das gleiche ist, besteht ein wesentlicher Unterschied bei Vergleich der theoretisch gewonnenen Ergebnisse mit den Experimenten. Die Experimente können ja immer nur an Supraleitern endlicher Dimensionen ausgeführt werden. An Stelle der unendlich ausgedehnten Ebene muß man Platten endlicher Größe, an Stelle des unendlich langen Zylinders muß man Zylinder endlicher Länge verwenden. An solchen Körpern wurde aber beim Übergang Normalleitung—Supraleitung, oder umgekehrt nie eine stationäre, ebene oder zylindrische Phasengrenze festgestellt. Der Übergang geht vielmehr im allgemeinen als Folge der endlichen Dimensionen über den sehr komplizierten Zwischenzustand vonstatten*. Es tritt also beim Vergleich der von Beck gewonnenen Ergebnisse mit den Experimenten kein Widerspruch auf, der zu einer Ergänzung der Theorie nötigt. Anders beim Hohlzylinder mit zirkularem Feld, bei dem trotz der endlichen

* Es scheint nicht unmöglich zu sein, daß es hiervon auch Ausnahmen gibt und daß beim Übergang eines Zylinders endlicher Länge im longitudinalen Feld der Zwischenzustand unter Umständen vermieden werden kann. Über diesen Fall ist noch sehr wenig bekannt (s. W. Meissner [*10*]), doch tritt auch dann keine einfache, zylindrische Phasengrenze auf.

Dimensionen und der damit verbundenen Effekte an den Zylinderenden, die allerdings ganz anderer Art sind als beim longitudinalen Feld, eine zylindrische Phasengrenze festgestellt wurde.

Schließlich sei noch folgendes bemerkt: Von BECK wurde zur Erklärung einiger Einzelheiten des Zwischenzustandes eine Annahme über die Länge der periodischen Störungen der von ihm behandelten Grenzflächen gemacht. Danach sollten nur Störungen zulässig sein, deren Periodenlänge größer als 10^{-5} cm ist. Kleinere Störungen sollten nicht vorkommen können. Die Einführung dieser unteren Grenze für die Störungslänge wurde durch die von PIPPARD vermutete [*8*] und bereits weiter oben diskutierte endliche Dicke der Übergangsschicht zwischen Supraleiter und Normalleiter nahegelegt. Es wurde bereits oben bemerkt, daß die Annahme einer solchen Übergangsschicht als Ergänzung der Theorie möglicherweise genügen könnte, um die Experimente am Hohlzylinder zu klären. Die Einführung einer kleinsten, zulässigen Störungslänge, an die man als Zusatzhypothese zur London-von Laueschen phänomenologischen Theorie vielleicht denken könnte, genügt allein jedoch nicht. Unsere Untersuchung ergab nämlich, daß die im Experiment beobachtete, zylindrische Phasengrenze nach der Theorie labil sein sollte für alle Störungslängen kleiner als $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm. Läßt man nun nur Störungen zu, deren Länge größer ist als 10^{-5} cm, dann bleibt die Grenzfläche immer noch labil gegenüber Störungen im Bereich zwischen 10^{-5} und $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm im Gegensatz zum Experiment.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei hier nochmals für die Beihilfen bei der Durchführung der experimentellen Arbeit, die die Grundlage für diese Untersuchung bildet, gedankt.

Literatur

[*1*] NÄBAUER, M.: Z. Physik **141**, 416 (1955). — [*2*] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. — [*3*] LAUE, M. v.: Z. Physik **125**, 517 (1948/49). — [*4*] LAUE, M. v.: Ann. d. Physik **10**, 305 (1952). — [*5*] LONDON, H.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **152**, 650 (1935). — [*6*] GINSBURG, W.L.: Abhandlungen aus der sowjetischen Physik, II. F., S. 134. 1951. — [*7*] GINSBURG, W.L., u. L.D. LANDAU: Ž. eksper. teor. Fiz. **20**, 1064 (1950). — [*8*] PIPPARD, A.B.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **47**, 617 (1951). — [*9*] PIPPARD, A.B.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **216**, 547 (1953). — [*10*] MEISSNER, W.: Z. Physik **148**, 607 (1957). — [*11*] BECK, F.: Phys. Rev. **98**, 852 (1955).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 631—645 (1957)

Aus Tung-Sol Electric, Inc., Research Laboratory, Bloomfield, New Jersey

Oriented growth and definition of medium angle semiconductor bicrystals

By

H. F. Mataré* and H. A. R. Wegener

Mit 14 Figuren im Text

(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

The physical and metallurgical procedure in the preparation of semiconductor bicrystals is described, methods of seed orientation are given and precision limits are discussed.

It is shown that medium angle boundaries can be grown at a high precision if proper techniques are used.

A number microphotographs of grown grain boundary structures is given.

1. Introduction

Bicrystals grown from double seeds have become of primary importance in Semiconductor Research. Especially the growth of Silicon and Germanium bicrystals revealed to be a tool for the study of surface properties (internal surfaces), the energy levels of broken bonds, the recombination mechanism, carrier transport phenomena, and anisotropy of diffusion. While the scattering of carriers at low angle boundaries (tilt angle i of inclination $<1°$) diminishes lifetime of minority carriers in such crystals [*1*], the effects of medium angle boundaries (tilt angle between 1° and 25°) on carrier transport are more pronounced and these boundaries have a strongly P-type character, high trapping properties, and high photoelectric sensitivity [*2*]. The P-type character of a bicrystal interface may be used similarly to a P-type layer in doped N—P—N devices (transistors). The layer properties based on the effect of regularly arranged dangling bonds are, however, different in many respects from those of a chemically formed P-type layer. The extra electrons may easily change position in electron filled dangling bonds [*2*]. Further study of lifetime phenomena revealed other interesting properties [*3*].

High angle boundaries, $i > 25°$, are excluded from these first studies since there the preferential grain boundary diffusion might be predominant such that the grain boundary layer is a zone of chemical barrier character rather than of dislocation character [*4*].

* Now: Sylvania Electric Products, Inc., Research Laboratories, Bayside, New York.

Lately, strong evidence was found for an anisotropy of grain boundary diffusion [5]. The diffusion coefficient $D_{\parallel}$, parallel to the dislocation pipes (or parallel to the tilt axis) can be $10^6 D_{\perp}$ ($D_{\perp}$ = diffusion coefficient perpendicular to the edge dislocations). For small tilt angles i, the ratio of the penetrations $P_{\parallel}/P_{\perp}$ is rather high (10 to 15 for $i = 20°$ to $15°$). For $i > 20°$, the difference is less pronounced and the overlapping dilation and compression regions will give rise to a similarly preferred diffusion as in the dislocation pipes [6], [7]. In the usual crystal growth, however, relatively rapid build-up and cooling occurs, and thus it must be assumed that for tilt angles $i < 25°$, the grain boundary diffusion does not contribute appreciably to the interface behavior (P-type behavior in strongly N-type doped crystals). (See also, [2])

2. Crystallographic aspect

Only one of the major lattice disturbances, namely edge dislocations, have a marked effect on the electrical phenomena of a semiconductor crystal while screw-type dislocations and twinning only have secondary effects on carrier transport. Especially when edge dislocations are arranged in a geometrically defined form, i.e. in grain boundaries, the electrical effects are very pronounced. In an isolated edge dislocation (Fig. 1), the dislocation zone (D) and Compression zone (C) have far reaching effects on foreign atoms (Cottrell Atmosphere) while the symmetric arrangement of a row of dangling bonds in a grain boundary has overlapping dilation and compression regions, and thus exerts a minor effect on foreign atoms for tilt angles between 1 and 25 degrees. Furthermore, this linear or planar arrangement of the dangling bonds causes the build-up of a typical Schottky-barrier layer on both sides of the interface. At both sides of the barrierlayers, free carriers assemble such that the electrons accumulate near the P-type layer at the interface. This causes a filling of the free bonds of the grain boundary.

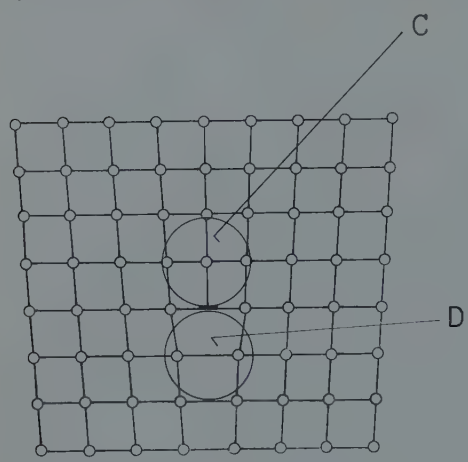


Fig. 1. Compression (C) and Dilation Zones (D) around an edge dislocation

It is obvious that the electrical effects depend on the actual number of free bonds. This number is dependent above all on the angle of misfit.

Some conclusions may be drawn from the analogy to the theory of the mechanical energy of a low angle grain boundary. The stress field has also a direct electrical effect since the band gap has alternating narrow and wide regions (narrow at the dilation zone, wide at the compression zone).

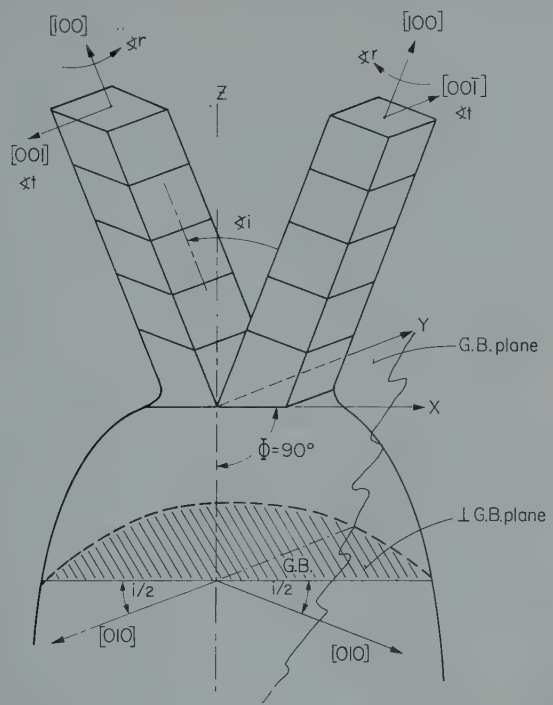


Fig. 2. Bicrystal arrangement and crystallographic planes

The total energy of a grain boundary is given by the expression:

$$E = E_0 \cdot i(A - \ln i) \tag{1}$$

with:

$$E_0 = G \cdot a/4\pi(1 - \sigma) \tag{2}$$

where:

G = elasticity modulus,
a = lattice constant,
σ = Poisson's constant,
i = tilt angle,
A = constant.

(1) represents a monotonous curve with i rising from zero, and having a maximum near $i = 25°$ for most cubic crystals (See [8]). There is, however,

a complication namely that the E/E_0 vs i-curve may contain minima due to twin type configurations [9]. Compare Fig. 3 which shows measurements of the ratio of grain boundary energy E to surface energy E_s in Silver. E_s is known by separate measurements.

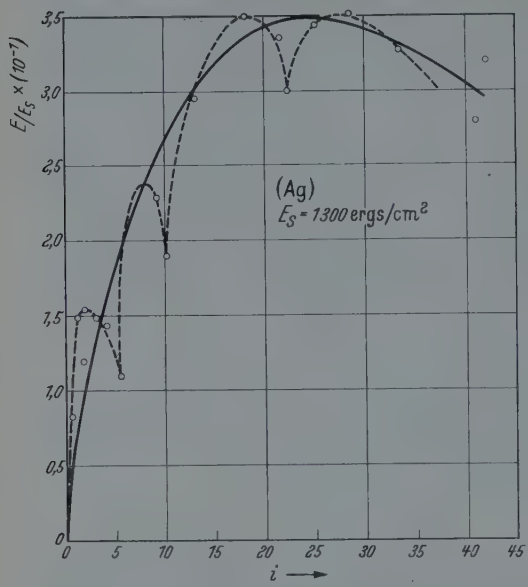


Fig. 3. (Grain boundary energy)/(surface energy) in silver as a function of tilt angle. (See [9])

In the bicrystal arrangement shown in Fig. 2, the three angles which define the relative position of the crystals are:

i = angle of inclination,

r = angle of rotation,

t = angle of twist.

To avoid screw type dislocations, r and t should be zero.

The same boundary plane has in addition two degrees of freedom. In Fig. 2 the symmetrical case is shown (orientation $\Phi = 90$ degrees) where the grain boundary is orthogonal to the growth plane.

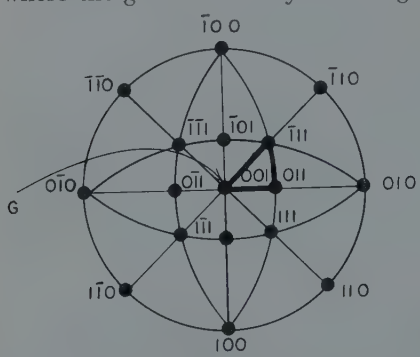


Fig. 4. Cubic crystal with a cube face parallel to projection plane. Possible unique orientations are given by 24 spherical triangles as, e. g., (001) (011) ($\bar{1}$11) shown. The (001) direction is parallel to the grain-boundary-normal G. Increasing i will cause pole G to wander in the (100) direction

In terms of crystallographic directions, r is the angle between both (010) and (001) directions in the (100) plane, i is the angle between the (100) directions in the (001) plane, and t is the angle between the original (100) direction and the projection of the second (100) direction in the (010) plane.

Aside from the the two crystal lattices, however, the grain boundary between the two mutually inclined crystals requires definition. Since ideally the grain boundary is a plane, only two angles are necessary for its full description. One angle (b) lies in the same plane as i, and should have half its value. The other angle (g) is related to r, and should be kept zero.

In general seven angles are needed to unequivocally correlate the measured properties of a bicrystal grain boundary with the lattices of the two component crystals.

The orientation of a bicrystal can be represented by a stereographic projection if the following limitations apply: both monocrystal components are symmetrical across the grain boundary, and the twist angle t is zero. Then if the plane of the projection is considered the grain boundary plane, the pole of the plane will be at the center of the stereographic projection. The upper hemisphere can be used to describe the orientation of one single crystal component of the bicrystal. As it is rotated to indicate its lattice orientation with respect to the grain boundary in terms of i and r, the grain boundary pole will wander in the unique triangle of the standard projection of the cubic system. This suggests that any bicrystal property can be plotted on this triangle, and that all possible orientations with the limitations cited are restricted to this triangle. (See Fig. 4.)

3. Measurement of bicrystal alignment

The Laue back-reflection technique can be used to measure the five parameters (or seven when the plane of cut is of importance) necessary to describe the orientation of a bicrystal boundary device. The X-ray beam is made to straddle the grain boundary, so part of it is reflected from one crystal giving rise to its Laue pattern on the film; and part is reflected from the other crystal resulting in a second Laue pattern displaced from the first on the same photograph. The reflections belonging to the same pattern are easily distinguishable by their shape. The orientation of each lattice is easily determined by established methods. (See Fig. 5 [*2*].)

One of the grain boundary angles, g and b, can be determined by measuring the angle between the straight edge bordering a Laue spot near the center of the photograph and the corresponding reference direction. The other angle cannot simply be determined from the same photograph. For this reason, a second photograph has to be taken at right angles to the previous direction. The same procedure is followed throughout, only that in this case, the other angle of the grain boundary is the parameter.

The grain boundary itself can be used as a plane of reference for measurements. It appears best in practice to align the plane of the grain boundary such that its normal is the independent axis of rotation of the mounted crystal, and the X-ray beam is contained in it. Experimentally, this can be achieved by aligning the axis of a telescope to be coincident with the X-ray beam, and then aligning the grain boundary in the goniometer so that full rotation of the bicrystal does not cause any

wandering of the grain boundary line from the cross-hairs of the telescope. In this arrangement, only one photograph will be required to determine the value of all five parameters.

Finally, the actual orientation of the plane of cut with respect to the crystal lattice or the grain boundary has to be determined. This is most

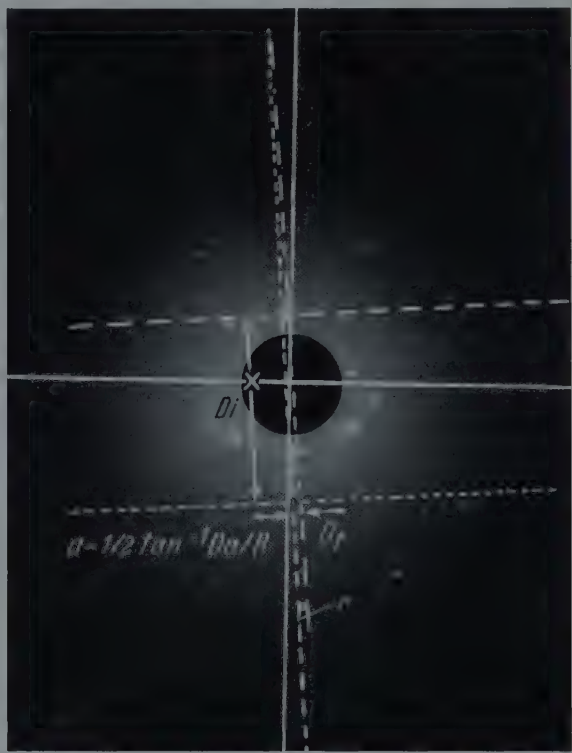


Fig. 5. Laue Back-Reflection pattern of a grain boundary interface with analysis of misfit. (See [2])

easily done by giving the flat a mirror-like polish. The reflection of a light beam can then serve as a reference guide to bring the normal of the polished plane into coincidence with the X-ray beam. A Laue diagram will then reveal the angles between the normal of this plane and two chosen crystallographic directions in one of the single crystal components of the bicrystal. These values can then be recalculated in terms of the reference previously chosen.

4. The mounting of bicrystal seeds

Fundamentally, there are two types of grain boundaries that can be created by changing only one parameter of two parallel lattices. In one case the grain boundary lies at right angles to the plane containing

the variable parameter (i) (cfs). In the alternative, the grain boundary lies in the plane of the variable parameter (t) (cfs). These two types are the extremes of a series of intermediate grain boundaries that can be obtained by varying all three parameters of mutual inclination. Since the second type (twist) gives rise to screw dislocations only, theoretically there should be little or no electrical effects due to this configuration.

A seed mount for tilt boundaries is shown in Fig. 6. Each seed is cut exactly along a major direction so that the angle i between the faces

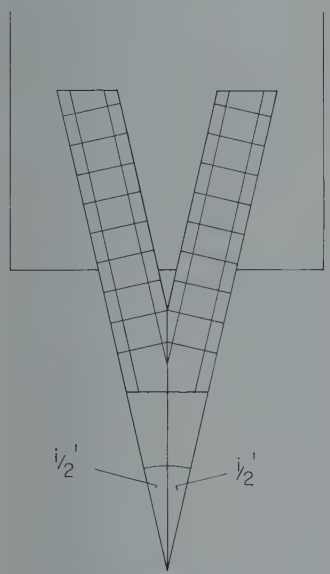


Fig. 6. Bicrystal double-seed holder (tilted)

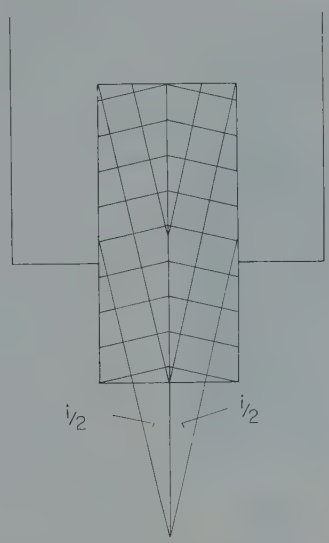


Fig. 7. Prepared and assembled bicrystal seed

of the seeds is also angle i between the lattices of the single crystals. For each value of i, a new seed holder is required.

Another method of mounting bicrystal seeds is shown in Fig. 7. Here, both crystals are pressed together with their flat faces in contact. These faces have been cut to make angle of $\frac{1}{2}\,i$ with the lattice of the crystal. Any value of i can be cut on the seed without necessitating a change in seed holders. In practice, a single crystal containing the desired angle is simply cut in half; and both pieces then are pressed to give angle i. (See also reference [*10*]).

The simplicity of this method of mounting makes it possible to test the effect of the lattice orientation with respect to the pulling direction on the pulled crystal. There appear to be three ways of doing this,

provided the pulling direction is contained in the grain boundary. (See Fig. 8.)

In order to give the grain boundary a planar configuration, both crystals are made to form a straight line at the point where they will be in contact with each other and the melt. This requires added work

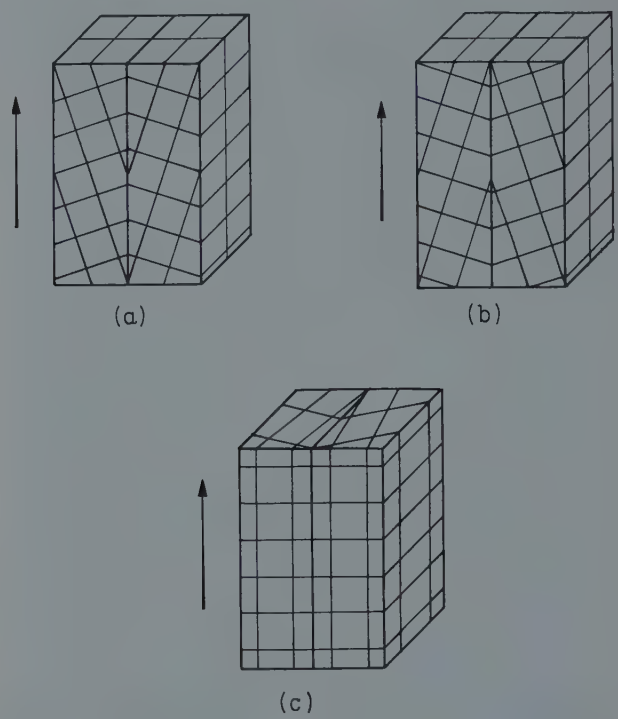


Fig. 8 a—c. Different seed crystal arrangements a and b tiltaxis perpendicular to growth direction. c tilt axis is growth direction

at the first bicrystal holder, since flats have to be cut on the end of each crystal at an angle of $\frac{1}{2}\,i$ to the original face.

5. Precision analysis and critique of techniques used in orienting bicrystal seeds

The orientation of bicrystals proceeds in several steps. First, a single crystal is set by X-ray diffraction Laue patterns with one (100) plane parallel to the X-ray beam and vertical to the track. The goniometer is then transferred from the X-ray unit to the cut-off machine, and the crystal is sliced into slabs.

Each slab is then once more set by X-ray methods. This time the slab is oriented so that a (010) plane is parallel to the X-ray beam, and the

line of intersection of the previous cut and the new plane of cut is also parallel to the X-ray beam. The goniometer is then transferred again to the cut-off wheel and the slabs are then sliced into square based columns.

Two of these rods are taken and easily fitted into a slot of the holder for the pulling equipment. By screws, two of the flats on these rods are pressed against reference planes in the holders (Fig. 9).

In the following precision analysis, only the errors in the relative positions of the crystal lattices will be considered, since aside from the initial straight line, little control exists in defining the grain boundary plane. Each of the three angles defining the relationsship of the crystal lattice with respect to the flat produced on it by cutting, and also with respect to the reference surface of the crystal holder, actually has varying degrees of accuracy with which it can be predetermined. For the sake of simplicity, only the situation giving rise to the largest error in each step is considered.

Fig. 9. Bicrystal seed holder (Photo)

The errors inherent in the Laue technique of crystal orientation are mainly dependent on the precision with which a distance on the film can be measured. For the two angles (either r or i, and t) that are defined by $r = \frac{1}{2} \tan^{-1} D/R$ (where D is the distance between X-ray beam and spot on the film, and R is the film to specimen distance) the error depends mainly on the precision with which the (100) reflection can be brought into coincidence with the reference center of the film, and the precision with which this center coincides with the point at which the X-ray beam penetrates the film. Both values are limited only by the limit to which the distance on the film can be measured. This limit is of the order of 0·05 mm. The most probable error in r is $\Delta r \approx \frac{1}{2} \Delta D/R = 4'$ (minutes of an arc).

The third angle (either i or r) is measured directly on the film. A somewhat similar situation exists as in the previous measurement, except that the reference is a line going vertically through the X-ray beam, and $i = \tan^{-1} D_1/D_2$ (D_1 is the distance between X-ray beam and spot in the direction 90° to the reference line, and D_2 is the distance between spot and X-ray beam along reference line). D_1 is made close to zero so that again $D = 0{\cdot}07$ mm. D_2 is generally of the order of 3 cm. This leads by reasoning analogous to the previous calculation to a probable error $i = 0{\cdot}07/30 = 8'$.

After the crystal is aligned, the goniometer is transferred to the cut-off machine. The saw will cut the crystal in a direction parallel to the

X-ray beam and vertical to the goniometer, since the crystal was aligned for this direction. This results at best in an accuracy of 30′. After cutting, the crystal slab surface is uneven due to the saw cut. Its estimated roughness is of the order of 0·003″. Over the smallest dimension of the slab (about 1″) this gives rise to an error of 10′.

Now orientation and cutting is repeated for each slab, resulting in the $\frac{1}{4}$ square based column single crystal seeds. The errors here due to Laue technique and saw blade alignment are the same as before. The effect of surface roughness, however, is magnified since now the smallest dimension on each side is 0·250″. This increases this error to about 40′.

Table 1

Ideal	Experimental		
i	i	t	r
30	30° 44′	21′	55′
25	25° 32′	70′	30′
20	20° 20′	26′	11′
15	14° 51′	58′	13′
10	9° 1′	31′	17′
5	3° 43′	34′	8′
Standard Deviation:	±46′	±44′	±27′

The single crystal seeds are then placed in the pulling fixture. The final alignment of these against the reference surface then gives rise to the last error. If it is assumed that the machining was accurate to at best 0·001″, the error will be 14′. Two crystals are required for a bicrystal seed, their errors necessarily combine. This effect may be cancelled if it can be assumed that the error is the resultant of two error components along the crystallographic directions.

Table 1 gives a comparison of values determined by the Laue back-reflection technique. The value of i tried for is designated "ideal", t and r should have been ideally zero.

It is obvious that the alignment of the single crystal in its goniometer by X-ray methods causes the smallest error. Improvements, if possible, would have to concern the various mechanical adjustments. First, the saw blade could be aligned by the use of a mirror and an autocollimator. This possibly could cut down this error to 10′. The surface of the crystal slab due to the cutting action of the saw probably cannot be improved too much. However, by increasing the smallest linear dimension of the single crystal to 0·500″, the error due to roughness and due to the pulling fixture could be halved. For this case, $P_2 = 25'$.

If a higher precision is required, additional steps in the preparation of the seed crystals are necessary. After each cutting operation on the saw, the cut slab or column is once more mounted on the goniometer and aligned by the Laue method. Then the goniometer is transferred to the magnetic chuck of a grinder and the surface of the specimen is ground flat. The grinders available at present are capable of reproducing a surface to about 0·005″. This gives rise to an error of 4′ if the minimum

linear dimension of the crystal is assumed to be 0·500″. The alignment of chuck and goniometer is probably accurate to 0·001″ out of 3″, or about 1′. Here, $P_3 = 11'$.

For still higher precision, mechanical problems have to be eliminated. This can be accomplished by the design of a goniometer that can be used as a pulling fixture. A device of this nature could be used for alignment of single crystals by FANKUCHEN's equi-inclination method [*11*] with attendant improvement in precision. The precision of alignment by Geiger-counter can be made to depend on mainly the slit width of the counter (0·003″) and the specimen to counter distance (7″). The error then would be of the order of 2′. Since no cutting or transfer errors are incurred, $P_4 - 2'$.

This high precision appears to be the limit at the moment, and may not even be necessary in the light of future experimental findings.

Table 2

Technique	Probable error per bicrystal lattice parameter
Present	52′
Optical Alignment of Saw, Increase in Seed Dimension	25′
Addition of Grinding Step	11′
Pulling Fixture as Goniometer	2′

6. Metallurgical aspect

The growth conditions for a bicrystal from the melt are slightly more complicated than the growth conditions for monocrystals with low dislocation density in general. In a modified Kyropoulos pulling oven with a precision temperature control (at least 1/10 of a degree for 1000° C), one is capable of handling tilt angles down to a few degrees. It is essential that the mechanical part of the equipment allows playless movements of the seedholder and that the temperature gradient in the melt be as small as possible. Furthermore, the use of gas, argon or helium, in the pulling chamber should be avoided. In vacuum, the local temperature conditions at the meltsurface can be maintained more easily and lineage is less probable to occur. In Fig. 10 a cross-sectioned bicrystal lapped and etched is shown. The grain boundary forms a straight line across the crystal.

In order to show how precisely the grain boundary runs across the crystal, a preferential etch can be made for the crystallographic plane in which the crystal was grown.

In Fig. 11 such a surface (100) is shown at 1000 × magnification. The bicrystal interface can be seen running straight across the surface cutting it in half even through single etch figures.

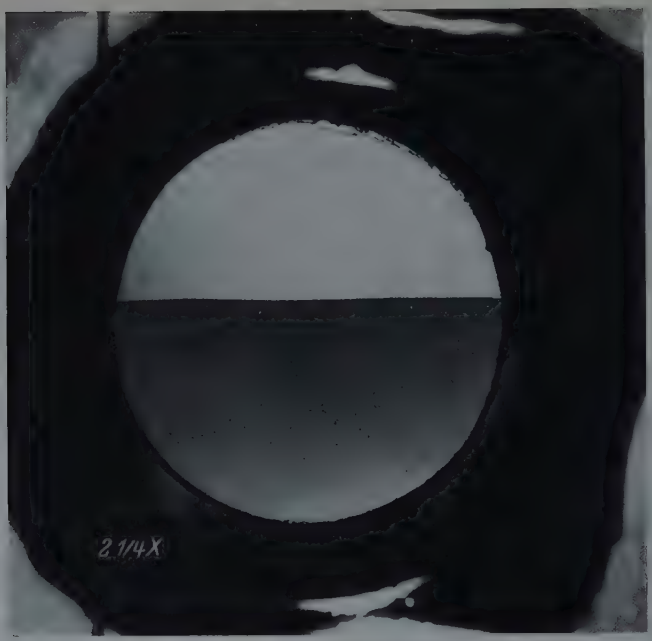


Fig. 10. Photograph of the etched surface of a bicrystal grown in the (100) direction

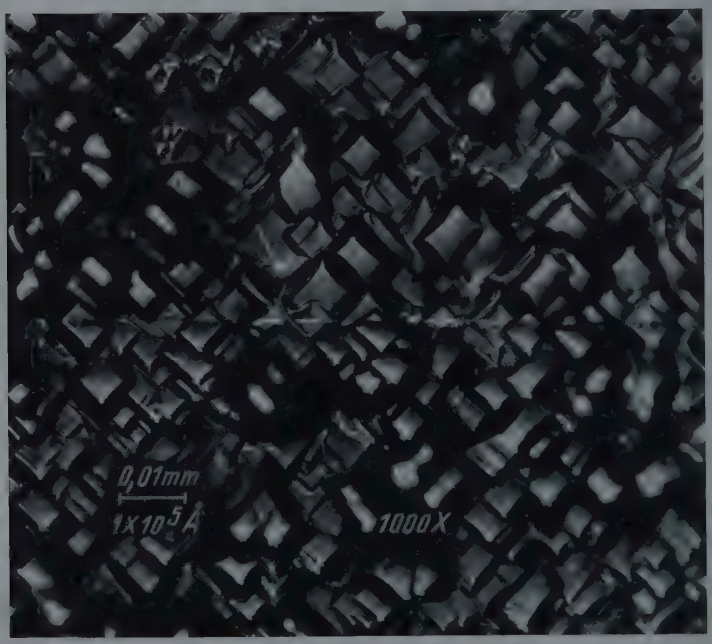


Fig. 11. Preferentially etched surface (100) with grain boundary interface 1000× magnification (reduced to $^9/_{10}$)

With oil immersion, finally, a 2500 magnification in Fig. 12 shows clearly how single etch figures are tilted for the amount given by the double seed orientation. From the standpoint of metallurgy, therefore, a regular oriented growth of bicrystals does not pose special problems.

Fig. 12. Oil immersion picture of grain boundary going through etch pattern (2500×) (reduced to $^{9}/_{10}$)

7. Bicrystal perfection

If one applies strong etching in the usual way to bring out etch pit density of the material and to check the perfection, especially in the neighborhood of the bicrystal interface, one will observe that:

1. There is no accumulation of dislocations near the grain boundary. In general they are scattered in a statistical way over the crystal; the monocrystal sides show the normal dislocation density in the neighborhood of the grain boundary as well as far away from it. (Fig. 13.)

2. Lineage boundaries of minutes-of-an-arc angle show a tendency to fade down (stop) at larger angle boundaries.

Fig. 14 gives the etched surface picture at a spot where lineage, formed somewhere else in the crystal, does not continue over the boundary.

Fig. 13. Etch pit distribution around 20° tilt grain boundary (1000×) (reduced to $^{9}/_{10}$)

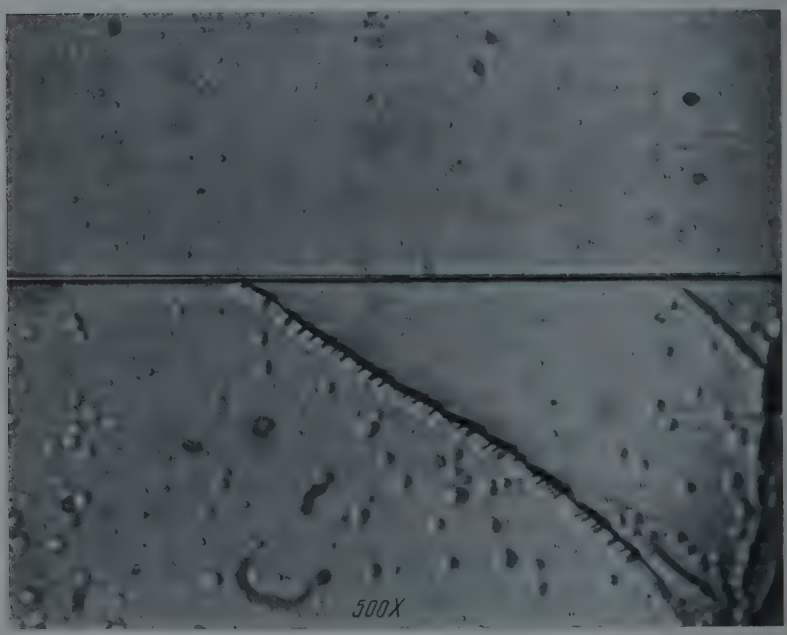


Fig. 14. Low angle boundaries in the neighborhood of a 20° tilt boundary (500×) (reduced to $^{9}/_{10}$)

This may stem from the fact that a grain boundary has an extended field of elastic deformation where mechanical energy is stored.

The authors are indebted to Dr. W. Shattes and E. Wisdo for skillful work and advice in bicrystal growth problems. For helpful cooperation in the structural interpretations, thanks is due to B. Levinger and J. Grosso, all of this laboratory. It is a pleasure to acknowledge the benefit of discussions with Dr. P. H. Keck (Sylvania Research Laboratories), Dr. H. Kedesdy (Signal Corps Laboratories), and Dr. W. T. Read (Bell Laboratories).

Literature

[*1*] Vogel, F. L., W. T. Read and L. C. Lowell: Phys. Rev. **94**, 1791 (1954). — [*2*] Mataré, H. F.: Phys. Rev. **98**, 1179 (1955). — Z. Naturforsch. **10**a, 640 (1955). — Z. Physik **145**, 206 (1956). — [*3*] Mataré, H. F., u. B. Reed: Z. Naturforsch. **11**a, 876 (1956). — [*4*] Smoluchowski, R., and R. Flanagan: Phys. Rev. **23**, 7 (1952). — [*5*] Turnbull, D., u. R. E. Hoffman: Acta metallurg. **2**, 419—426 (1954). — [*6*] Hoffman, R. E.: Acta metallurg. **4**, 97 (1956). — [*7*] Dash, W. C.: J. Appl. Phys. **27**, 1193 (1956). — [*8*] Read jr., W. T.: Dislocations in Crystals. New York: McGraw Hill Book Co. 1953. — [*9*] Greenough, A. P., and R. King: J. Inst. Met. **79**, 415 (1951). — [*10*] Bond, W. L., M. Sparks and K. Teal: U.S. Patent 2,694,024 — Nov. 9, 1954. — [*11*] Fankuchen, I.: U. S. Patent 2,392,528 (filed 1942).

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 646—652 (1957)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Mangan

Von

NIKOLAUS BARTH

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. Mai 1957)

Es werden die Übergangskurven aufgedampfter Bleischichten mit verschiedenen Zusätzen von Mangan gemessen. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung wird mit wachsendem Mn-Gehalt stark herabgesetzt. Zur vollständigen Unterdrückung der Supraleitung genügt ein Zusatz von 0,3 At.-% Mn. Im Anschluß an die Messungen wird der Einfluß von Mn bei verschiedenen Supraleitern diskutiert.

§ 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde in mehreren Arbeiten der Einfluß geringer Zusätze von Übergangsmetallen auf die Supraleitung aufgedampfter Schichten untersucht. Durch Zusätze von Mn, Cr, Ni, Fe oder Co wird die Übergangstemperatur* einiger Supraleiter stärker herabgesetzt, als man nach Erfahrungen mit anderen metallischen oder nichtmetallischen Zusätzen erwarten sollte. Besonders auffallend ist die Wirkung von Mn. So fand SCHERTEL[1], daß ein Anteil von 0,07 At.-% Mn in Sn die Supraleitung völlig unterdrückt. OPITZ[2] fand bei Untersuchungen an In-Schichten ähnliche Ergebnisse. Bei Bi[3] ist ein etwas höherer Anteil Mn notwendig, nämlich etwa 0,5 At.-%.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluß von Mn auf die Supraleitung aufgedampfter Pb-Schichten berichtet. Für die Untersuchung von Pb sprechen mehrere Gründe. Die relativ hohe Ü.T. gestattet, die Wirkung des Mn über einen großen Temperaturbereich zu verfolgen. Ferner sind keine intermetallischen Pb—Mn-Verbindungen bekannt, die wie bei Sn-, In- und Bi-Mangan-Legierungen Anlaß zu magnetischen Besonderheiten geben könnten. Die Löslichkeit** von Mn in Pb ist sogar so gering, daß eine homogene Verteilung von Mn in Pb

* Unter Übergangstemperatur (im weiteren Verlauf der Arbeit abgekürzt: Ü.T.) wird diejenige Temperatur verstanden, bei der der elektrische Widerstand auf die Hälfte gefallen ist.

** Nach R. WILLIAMS besteht bei 1200° C in flüssigem Zustand eine Mischungslücke von 12 bis 88% Mn in Pb [Z. anorg. allg. Chem. **55**, 31 (1907)].

[1] SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).

[2] OPITZ, W.: Z. Physik **141**, 263 (1955).

[3] BARTH, N.: Z. Physik **142**, 58 (1955).

nur durch abschreckende Kondensation erreicht werden kann. Dabei ist ein großer Vorteil der Pb-Schichten, daß durch die abschreckende Kondensation die Ü.T. nur wenig geändert wird. Auch die mit einer gleichzeitigen Kondensation von Cu oder Au verbundene Gitterstörung hat keinen großen Einfluß, wie GLOVER[4] zeigte. Der Einfluß von Gitterstörungen kann daher in erster Näherung vernachlässigt werden, besonders, weil es sich im vorliegenden Fall um Zusätze in sehr kleiner Konzentration handelt.

Man muß also bei den vorliegenden Ergebnissen an eine ganz spezifische Wirkung des Mn denken. In den erwähnten Arbeiten wurde bereits vermutet, daß die Herabsetzung der Sprungtemperatur eine Folge des magnetischen Momentes der zugesetzten Übergangsmetalle ist. Diese Ansicht dürfte auch mit den in dieser Arbeit vorliegenden Resultaten vereinbar sein. Die Erörterung einiger Argumente erfolgt im letzten Teil der Arbeit.

§ 2. Experimentelles

Für die Untersuchungen wird ein Helium-Verflüssiger verwendet, der nach der Methode der einmaligen adiabatischen Expansion arbeitet und Messungen bis zu 1,3° K gestattet. Als Träger der Aufdampfschichten (Länge bzw. Breite der Schichten 10 bzw. 1 mm) dient eine kristalline Quarzplatte, die zur Strom- und Spannungsmessung mit Goldelektroden versehen ist. Die Quarzplatte steht mit dem Heliumbad in Wärmekontakt.

Das Aufdampfen der Schichten erfolgt nach einer mehrfach beschriebenen Methode[5]. Kleine Portionen einer Pb—Mn-Legierung werden nacheinander von einem schmalen Wolframband restlos verdampft, wobei jede Portion so bemessen ist, daß sie eine Schicht von nur wenigen Atomlagen liefert. Dadurch werden die Nachteile einer fraktionierten Verdampfung vermieden, und die so entstandenen Schichten können als homogen angesehen werden. Wegen der geringen Löslichkeit von Mn in Pb bereitet die Herstellung von Ausgangslegierungen definierter Zusammensetzung eine gewisse Schwierigkeit. Am zweckmäßigsten erweist sich folgendes Verfahren: Eine Legierung mit der höchsten benötigten Mn-Konzentration wird im Vakuum (Al_2O_3-Tiegel) erschmolzen. Bei etwa 600 bis 800° C löst sich vorher pulverisiertes Mn hinreichend schnell in flüssigem Pb. Nach Abkühlung zeigt die chemische Analyse eine inhomogene Ausscheidung des Mn. Um eine hinreichende Homogenität zu erreichen, wird die Probe nunmehr wiederholt ausgewalzt und gefaltet. Zur Herstellung von Proben mit kleinerer Mn-Konzentration wird die Ausgangslegierung mit reinen Pb-Folien in entsprechenden

[4] GLOVER, R.: Proc. Internat. Conf. on Low Temp. Phys., S. 533, Paris 1955.
[5] FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).

Gewichtsverhältnissen zusammengewalzt und so in definierter Weise verdünnt. Die chemische Bestimmung des Mn-Gehaltes der Ausgangslegierung erfolgt durch kolorimetrische Analyse. Die Fehlergrenze beträgt höchstens $\pm 10\%$, die Schwankung der Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Verdünnungsreihe ist jedoch weit geringer.

§ 3. Meßergebnisse

Das grundsätzliche Verhalten einer Pb-Schicht mit einem Mn-Zusatz von 0,22 At.-% ist in Fig. 1 dargestellt. Die Temperatur der Quarz-Unterlage beträgt während des Aufdampfens 7° K. Die Dicke der Schicht ist etwa 600 Å (entsprechend dem temperaturabhängigen Anteil des Widerstandes der getemperten Schicht). Die Supraleitung setzt bei 2,8° K ein, bei 2,4° K ist die Schicht völlig supraleitend. Anschließend ist die Schicht 21 Std bei 90° K getempert worden. Der Restwiderstand hat auf die Hälfte abgenommen, während die Ü.T. sich nur wenig nach höheren Temperaturen verschoben hat. Nachdem die Schicht schließlich auf Zimmertemperatur erwärmt worden ist, findet man eine Ü.T. nahe der des reinen Pb bei 7° K, während der Restwiderstand 20% des Anfangswertes beträgt.

Fig. 2 zeigt eine Reihe von Übergangskurven von Schichten mit verschiedenen Mn-Konzentrationen, die unmittelbar nach der Kondensation gemessen worden sind. Aufgetragen wurde das Verhältnis von Schichtwiderstand zu Restwiderstand bei 7° K. Die Kurven von 0,16 bis 0,011 At.-% Mn gehören zu einer Legierungsreihe. Die Strombelastung der Schichten während der Messung ist in allen Fällen $\leq 10^{-4}$ Amp. Unterhalb dieser Stromstärke wird eine Abhängigkeit der Übergangskurve von der Strombelastung nicht mehr festgestellt. Bei einem Strom von 10^{-3} Amp verschieben sich die Übergangskurven um etwa 0,1° K zu tieferen Temperaturen.

In Fig. 3 ist eine Reihe von Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Mn-Konzentration aufgetragen. Die Werte sind den Kurven der Fig. 2 entnommen. Andere Meßreihen führen zu gleichen Resultaten. Eine lineare Extrapolation des Anfangsteiles der Kurve ergibt, daß bei 0,33 At.-% keine Supraleitung mehr möglich ist. Jedoch läßt die Unsicherheit der Meßpunkte im unteren Bereich der Kurve keine sichere Aussage darüber zu, ob die Kurve tatsächlich linear weitergeführt werden kann. Die Linearität der Kurve bis zu etwa 3° K kann nach den vorliegenden Messungen als gesichert gelten.

Fig. 4 zeigt schließlich den Einfluß der Temperung einer Schicht bei 90° K. Unmittelbar nach der Kondensation findet man eine Ü.T. von 5,76° K. Nach dreistündigem Tempern bei 90° K (Kurve 2) ist der Restwiderstand auf die Hälfte abgefallen, während die Ü.T. bei 5,8° K liegt

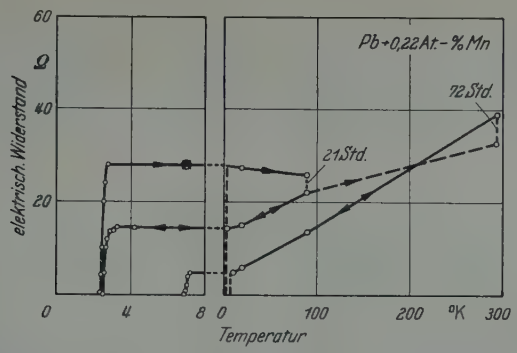


Fig. 1. Widerstandsverlauf einer Pb-Schicht mit einem Zusatz von 0,22 At.-% Mn. Kondensationstemperatur 7° K, Schichtdicke etwa 600 Å. Die Schicht wurde zunächst auf 90° K erwärmt und nach einer Temperung von 21 Std erneut abgekühlt. Entsprechend nach Erwärmen auf Zimmertemperatur

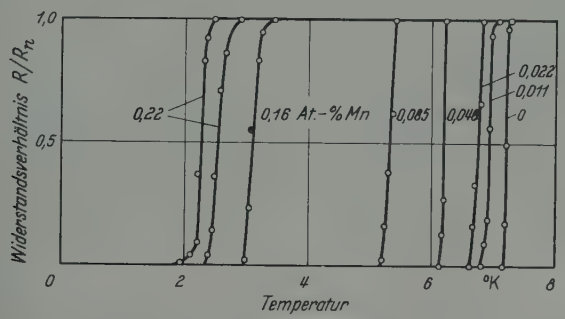


Fig. 2. Übergangskurven von Pb-Schichten mit verschiedener Mn-Konzentration. R_n Normalwiderstand unmittelbar nach der Kondensation bei etwa 7° K

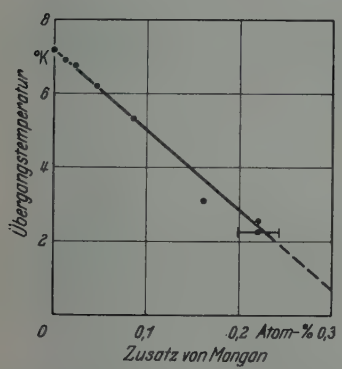


Fig. 3. Übergangstemperatur zur Supraleitung von Pb-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration. Der Querstrich am untersten Meßpunkt deutet den Fehler der chemischen Analyse der Ausgangslegierung an

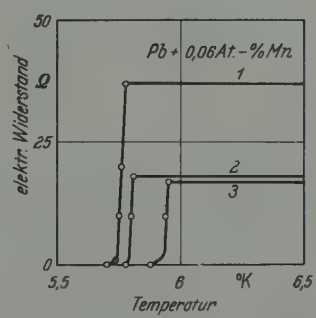


Fig. 4. Übergangskurven einer Pb-Schicht mit 0,06 At.-% Mn im Bereich von 5,5 bis 6,5° K. Kurve *1* unmittelbar nach der Kondensation bei 7° K; Kurve *2* nach einer Temperung von 3 Std bei 90° K; Kurve *3* nach einer weiteren Temperung von 15 Std bei 90° K

und sich also relativ wenig geändert hat. Nach einem weiteren Tempern von 15 Std bei 90° K hat sich die Ü.T. auf 5,94° K erhöht (Kurve *3*), der Restwiderstand dagegen ist nahezu unverändert geblieben. Aufwärmen der Probe auf Zimmertemperatur bewirkt eine Erhöhung der Ü.T. auf 7° K.

§ 4. Diskussion

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, kann bei den hier verwendeten geringen Zusatzkonzentrationen die Herabsetzung der Ü.T. nur durch eine starke spezifische Wirkung des Mn verstanden werden.

Man könnte zunächst eine Art „Akzeptorwirkung" der Mn-Atome annehmen. Durch die nicht-aufgefüllten $3d$-Schalen würde die Zahl der dem Grundgitter zur Verfügung stehenden Valenzelektronen so stark vermindert, daß eine Herabsetzung der Ü.T. die Folge wäre. MATTHIAS[6] entdeckte bei der Untersuchung supraleitender Legierungen gewisse Zusammenhänge zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Ü.T. Als stark vereinfachtes Ergebnis seiner Messungen sei erwähnt, daß die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom um etwa 0,5 geändert werden muß, wenn die Ü.T. um die Größenordnung mehrerer Grade geändert werden soll. In unserem Fall kann aber wegen der geringen Konzentration des Zusatzes an eine solche Deutung nicht gedacht werden. Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, daß die Mn-Atome spezifisch auf

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6
Substanz	T_c °K nach Kondensation bei 4° K	$\frac{\text{At.-\% Mn}}{\Delta T_c}$ 10^{-2} °K^{-1}	Atomvolumen* $\frac{\text{cm}^3}{\text{g-Atom}}$	Spezifische Mn-Konzentration 10^{18} cm^{-3} °K^{-1}	$\frac{\mu_0}{2} H_c^2$ ** $10^{-5} \frac{\text{Wattsec}}{\text{cm}^3}$
In	4,2[7]	1,9[7]	15,7	7,3	7,3
Sn	4,6[8]	1,5[11]	16,3	5,6	7,3
Pb	7,2[9]	4,5	18,2	14,8	16,8
Bi	6,0[10]	7,0[12]	21,3	19,7	—

* Atomvolumen des kompakten Materials bei Zimmertemperatur.

** H_c entspricht derjenigen magnetischen Feldstärke, bei der die Ü.T. des betreffenden reinen, kompakten Materials um 1° K herabgesetzt wird. Nach D. SHOENBERG, Superconductivity, Oxford 1954. $\mu_0 = 1{,}25 \cdot 10^{-6}$ Voltsec/Amperemeter.

[6] MATTHIAS, B.T.: Superconductivity in the Periodic System. In: Progress in Low Temperature Physics, S. 138. Amsterdam 1957.

[7] OPITZ, W.: Siehe Fußnote 2 auf S. 646.

[8] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **132**, 420 (1952).

[9] GLOVER, R.: Siehe Fußnote 4 auf S. 647.

[10] BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).

[11] SCHERTEL, A.: Siehe Fußnote 1 auf S. 646.

[12] BARTH, N.: Siehe Fußnote 3 auf S. 646.

die Konzentration der Leitfähigkeitselektronen einwirken, jedoch gibt es für eine solche Vermutung bisher keine ernsthaften Anhaltspunkte. Unter Umständen wäre die Änderung der Konzentration der freien Elektronen des Grundmaterials mit Hilfe der Hall-Konstanten zu bestimmen.

Viele Gründe sprechen für die Annahme, daß die Ü.T. auf Grund des starken magnetischen Momentes der Mn-Atome herabgesetzt wird. Entsprechende Abschätzungen[13] führen zu vernünftigen Ergebnissen. In Tabelle 1 sind die bisher vorliegenden Meßergebnisse für verschiedene Supraleiter kurz zusammengestellt. In Spalte 2 findet man die Ü.T. des reinen, abgeschreckt kondensierten* Materials. In Spalte 3 ist diejenige Mn-Konzentration in Atom-% angegeben, die nötig ist, um die Ü.T. um 1° K herabzusetzen. Da aber im Rahmen der obigen Deutung die Dichte der magnetischen Feldenergie als entscheidende Größe angesehen werden muß, ist in Spalte 5 die spezifische Mn-Konzentration unter Berücksichtigung des Atomvolumens des Grundmaterials angegeben. Diese Konzentration ist der mittleren Dichte der durch die Mn-Atome** eingebrachten magnetischen Energie proportional. Es liegt nahe, diese Werte mit der Energiedichte eines äußeren Magnetfeldes zu vergleichen, das die Ü.T. ebenfalls um 1° K herabsetzt. Leider stehen zum Vergleich nur die Werte für kompaktes Sn, In und Pb zur Verfügung, die in Spalte 6 eingetragen sind. Man sieht aber, wie der höheren magnetischen Energiedichte bei Pb eine entsprechend größere Mn-Konzentration entspricht. Für einen absoluten Vergleich wäre es indessen erforderlich, die kritische magnetische Feldstärke für aufgedampfte Schichten zu kennen. Weiterhin müßte noch beachtet werden, daß das magnetische Moment der Mn-Atome in den einzelnen Substanzen verschieden groß sein kann. Der Größenordnung nach dürfte das magnetische Moment bei 3 bis 5 Bohrschen Magnetonen liegen. Trotz all dieser Einschränkungen läßt sich wohl zusammenfassend sagen, daß auch die Messungen an Pb-Schichten zwanglos verständlich sind, wenn man eine entscheidende Mitwirkung des magnetischen Momentes der Übergangsmetalle in Betracht zieht***.

Die vorliegenden Messungen ergeben noch einige Hinweise auf die Löslichkeit von Mn in Pb. Während der Temperung findet zweifellos eine Ausscheidung des Mn und gleichzeitig eine Verschiebung der Ü.T.

---

* Eine atomare Verteilung des Mn läßt sich bei den bisher untersuchten Substanzen nur durch abschreckende Kondensation erreichen.

** Eine mögliche Wechselwirkung der Mn-Atome ist hierbei nicht berücksichtigt.

*** Möglichkeiten einer quantitativen Auswertung bietet die Verwendung Seltener Erden als Zusatz.

[13] Barth, N.: Siehe Fußnote 3 auf S. 646.

statt. Wenn man annimmt, daß nur atomar gelöstes Mn für die Herabsetzung der Ü.T. verantwortlich ist, so ist der Betrag der Herabsetzung ein Maß für die Anzahl der gelösten Atome. Daher kann mit Hilfe der Ü.T. der Ausscheidungsvorgang verfolgt werden. Als obere Grenze für die atomare Löslichkeit von Mn in Pb muß man bei Zimmertemperatur etwa 0,02 At.-% annehmen, ein Wert, der aber sicher noch keinem Gleichgewichtszustand entspricht (Fig. 1).

Herrn Professor Dr. R. HILSCH und Herrn Privat-Dozent Dr. W. BUCKEL möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wesentliche Unterstützung bei ihrer Durchführung herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinchaft, die technische Hilfsmittel zur Verfügung stellte, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Zeitschrift für Physik, Bd. 148, S. 653—661 (1957)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg

Anregung der Röntgen-K-Strahlung von Ni, Cu und Mo durch Po^{210}-α-Teilchen

Von

WOLFGANG BÜHRING und OTTO HAXEL

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 10. Mai 1957)

Mit einem Proportionalzählrohr wurde die Anregung der Röntgen-K-Strahlung von Ni, Cu und Mo durch Po^{210}-α-Teilchen untersucht. Die Energie E der α-Teilchen wurde durch Bremsung in Stickstoff variiert. Die Anregungsfunktionen lassen sich darstellen durch $I(E) \sim E^n$ mit $n = 4{,}8$ für Ni, $n = 4{,}8$ für Cu und $n = 5{,}3$ für Mo. Die Absolutwerte für 5,3 MeV sind bzw. 18,7; 14,8 und $0{,}61 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 15\,\%$) Quanten pro α-Teilchen. Sie liegen niedriger als die theoretischen Werte nach HENNEBERG.

I. Einleitung

Die Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung durch den Stoß schwerer geladener Teilchen (α-Teilchen, Deuteronen, Protonen) wurde 1913 von CHADWICK[1] entdeckt. In späteren Jahren haben sich verschiedene Autoren[2–13] mit dieser Frage beschäftigt. Ihre Ergebnisse über die Anregung der K-Strahlung*, und zwar sowohl der Verlauf der Anregungsfunktionen als auch die in wenigen Fällen gemessenen, nicht sehr genauen Absolutwerte stimmen im wesentlichen mit den theoretischen Rechnungen von HENNEBERG[15] überein. In neuerer Zeit jedoch

* Über L-Strahlung sind keine Rechnungen veröffentlicht. Experimentell ist die L-Strahlung in neuerer Zeit von BERNSTEIN und LEWIS[14] untersucht worden.

[1] CHADWICK, J.: Phil. Mag. **24**, 594 (1912); **25**, 193 (1913).
[2] RUTHERFORD, E., u. H. RICHARDSON: Phil. Mag. **25**, 722 (1913).
[3] CHADWICK, J., u. A. S. RUSSEL: Proc. Roy. Soc. Lond. **88**, 217 (1913).
[4] RUSSEL, A. S., u. J. CHADWICK: Phil. Mag. **27**, 112 (1914).
[5] SLATER, F. P.: Phil. Mag. **42**, 904 (1914).
[6] BOTHE, W., u. H. FRÄNZ: Z. Physik **49**, 1 (1928); **52**, 466 (1929).
[7] CORK, J. M.: Phys. Rev. **59**, 957 (1941).
[8] GERTHSEN, C., u. W. REUSSE: Phys. Z. **34**, 478 (1933).
[9] LIVINGSTON, M. S., F. GENEVESE u. E. J. KONOPINSKI: Phys. Rev. **51**, 835 (1937).
[10] PETER, OTTO v.: Ann. Physik **27**, 299 (1936).
[11] RIEZLER, W.: Ann. Physik **24**, 714 (1935).
[12] SIMÁNĚ, Č.: Phys. Abstr. **1954**, 7477.
[13] URBANEC, J., u. Č. SIMÁNĚ: Phys. Abstr. **1955** 4708.
[14] BERNSTEIN, E. M., u. H. W. LEWIS: Phys. Rev. **95**, 83 (1954).
[15] HENNEBERG, W.: Z. Physik **86**, 592 (1933).

wurden in verschiedenen Laboratorien[16–21] durch genauere Messungen unter Verwendung von Proportionalzählrohren oder Szintillationszählern deutliche Abweichungen von der Theorie festgestellt. In der vorliegenden Arbeit* wird die Anregung der charakteristischen Röntgen-K-Strahlung von Ni, Cu und Mo durch den Stoß von α-Teilchen untersucht.

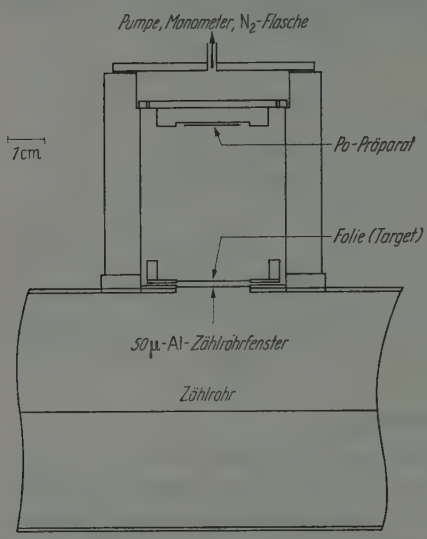


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Anregungsfunktionen. Der Abstand zwischen Po-Präparat und Folie beträgt 42 mm, zwischen Folie und Zählrohrfenster etwa 1 mm, Zählrohrfenster und Folie haben einen Durchmesser von 20 mm. Alle Teile, die von α-Teilchen oder Röntgenquanten getroffen werden, sind zur Vermeidung störender Röntgenstrahlung aus Aluminium gefertigt

II. Meßmethode

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt: Die α-Teilchen werden von einem 5 mC Po^{210}-Präparat geliefert, haben also eine Energie von 5,3 MeV. Die Folie, in der die Röntgenstrahlen erzeugt werden, ist so dick, daß die α-Teilchen dort zur Ruhe kommen. In dem Raum zwischen α-Strahler und Folie, der evakuiert oder mit Stickstoff gefüllt werden kann, werden sie auf die gewünschte Energie abgebremst. Die erzeugten Röntgenquanten treten durch ein 50 μ-Al-Fenster in das Proportionalzählrohr ein, dessen Impulse verstärkt und mit einem Zehn-Kanal-Impulsspektrographen** registriert werden.

Aus der gemessenen Zählrate muß die Ausbeute***, d.h. die Zahl der von einem α-Teilchen der Reichweite x erzeugten Röntgenquanten

---

* Vorversuche wurden von H. Weber[22] angestellt.

** Der Impulsspektrograph wurde von Herrn Dr. Ulrich Hauser gebaut und uns für unsere Messung freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

*** Obgleich es allgemein üblich und für den Vergleich mit der Theorie bequemer ist, den Wirkungsquerschnitt anzugeben, haben wir uns für die Ausbeute entschieden, die wir wirklich gemessen haben, während der Wirkungsquerschnitt daraus erst durch Differenzieren usw. hervorgeht.

[16] Lewis, H.W., B.E. Simmons u. E. Merzbacher: Phys. Rev. **91**, 943 (1953).

[17] Huus, T., u. Č. Zupančič: Dan. Mat. Fys. Medd. **28**, Nr. 1 (1953).

[18] Roy, R. R., A. Lagasse, M. L. Goes u. J. Diltoer: C. R. Acad. Sci. Paris **241**, 1749 (1955).

[19] Bevingston, P. R., u. E. M. Bernstein: Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 1, 198 (1956).

[20] McGowan, F. K., u. P. H. Stelson: Phys. Rev. **103**, 1133 (1956).

[21] Hansteen, J.M., u. S. Messelt: Nuclear Phys. **2**, 526 (1956/57).

[22] Weber, H.: Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

$I(x)$ berechnet werden. Dabei ist unter anderem die Tiefenverteilung der Röntgenquantenproduktion in der Folie zu berücksichtigen. Dadurch wird bei unserer Versuchsanordnung der exakte analytische Ausdruck für die Zählrate so kompliziert, daß er für die Auswertung unbrauchbar wird. Wir werden daher die Rechnung unter vereinfachenden Voraussetzungen durchführen und das Ergebnis mit Hilfe einer halbempirischen Methode auf unsere wirklich benutzte Anordnung übertragen.

Dazu wollen wir zunächst den Fall betrachten, daß sich die Folie in *großem* Abstand (gekennzeichnet durch den Index ∞) vom Zählrohrfenster befindet, also nur senkrecht austretende Quanten gezählt werden, und weiter annehmen, daß die α-Teilchen senkrecht auf die Folie treffen. Nach Fig. 2 ergibt sich dann für die Zahl der vom Zählrohr registrierten Quanten, normiert auf ein einfallendes α-Teilchen *:

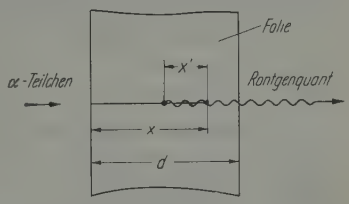


Fig. 2. Zur Ableitung der Gl. (1). Ein α-Teilchen der Reichweite x wird in der Folie abgebremst. An der Stelle, an der es noch die Reichweite x' hat, erzeugt es ein Röntgenquant. Das Quant muß die Strecke $d-(x-x')$ in der Folie zurücklegen

$$K_\infty(x) = W_\infty \exp(\mu d) \int_0^x \sigma(x') \exp\{-\mu(d - x + x')\} n\, dx' \qquad (1)$$

σ = Wirkungsquerschnitt für Röntgen-Anregung,
μ = Schwächungskoeffizient für die Röntgenstrahlung in der Folie,
n = Anzahl der Atome pro cm^3 der Folie.

W_∞ ist die Nachweiswahrscheinlichkeit ** für Quanten, die in der (dem Zählrohr abgewandten) Oberfläche der Folie erzeugt werden.

$$W_\infty = \Omega \exp(-\mu d) \exp(-\mu_L d_L) \exp(-\mu_F d_F) \{1 - \exp(-\tau_Z d_Z)\}. \qquad (2)$$

Die einzelnen Faktoren berücksichtigen den Raumwinkel und die Absorption in der Folie, in der Luft zwischen Folie und Fenster, im Fenster und im Zählgas. Wir wollen aus Gl. (1) die Zahl der von einem α-Teilchen *erzeugten* Quanten

$$I(x) = \int_0^x \sigma(x')\, n\, dx' \qquad (3)$$

berechnen. Dazu differenzieren wir (1) nach x und integrieren anschließend wieder [6], so daß sich im ganzen nichts ändert:

$$K_\infty(x) = W_\infty n \int_0^x \left\{\sigma(x'') + \mu \int_0^{x''} \sigma(x') \exp[-\mu(x' - x'')]\, dx'\right\} dx''. \qquad (4)$$

* Der Faktor $\exp(\mu d)$ vor dem Integral in Gl. (1) wird durch die Definition von W_∞ wieder kompensiert. Diese Schreibweise ist für das Folgende bequem.

** Wir benutzen in dieser Arbeit das Wort „Nachweiswahrscheinlichkeit" für eine Größe, die sich nicht nur auf die Absorption im Zählvolumen bezieht, sondern die Absorption auf dem Wege dorthin und den Geometriefaktor mit enthält.

Unter Benutzung von (1) und (3) ergibt sich daraus die Ausbeute:

$$I(x) = \frac{K_\infty(x)}{W_\infty} - \mu \int_0^x \frac{K_\infty(x')}{W_\infty} \, dx' . \tag{5}$$

Der erste Term gibt die Ausbeute unter der Annahme, daß die Quanten in der Oberfläche der Folie erzeugt werden, der zweite ist die Korrektur für die Tiefenverteilung. Wir lassen jetzt die Annahme fallen, daß die α-Teilchen senkrecht auftreffen. Für schräg unter dem Winkel ϑ einfallende α-Teilchen zieht sich der Bereich der Quantenproduktion um den Faktor $\cos\vartheta$ zusammen. Wir berücksichtigen das näherungsweise, indem wir den zweiten Term mit dem Mittelwert von $\cos\vartheta$ multiplizieren. Dann geht (5) über in

$$I(x) = \frac{K_\infty(x)}{W_\infty} - \mu \overline{\cos\vartheta} \int_0^x \frac{K_\infty(x')}{W_\infty} \, dx' . \tag{6}$$

Wir gehen zu dem Fall über, daß sich die Folie in *kleinem* Abstand vom Zählrohrfenster befindet wie bei unserer Versuchsanordnung (Fig. 1) und kennzeichnen die betreffenden Größen durch den Index 0.

Wir schreiben statt (6):

$$I(x) = \frac{K_0(x)}{W_0} - \mu \overline{\cos\vartheta} \int_0^x \frac{K_0(x')}{W_0} \, dx' \tag{7}$$

und definieren dadurch die Nachweiswahrscheinlichkeit unserer Anordnung

$$W_0 = \frac{W_\infty K_0}{K_\infty} . \tag{8}$$

Durch die Messung der Zählraten (K_∞) bei großem Abstand zwischen Folie und Zählrohrfenster und in der normalen Anordnung (K_0) läßt sich, da W_∞ nach Gl. (2) berechnet werden kann, die Nachweiswahrscheinlichkeit W_0 bestimmen. Damit ist die Absoluteichung unserer Anordnung durchgeführt. Streng genommen müßte man W_0 als Funktion von x ermitteln; denn W_0 hängt wegen der zu K_0 beitragenden schräg laufenden und daher stärker geschwächten Röntgenstrahlen von der Tiefenverteilung der Quantenproduktion, d.h. von der Reichweite x der einfallenden α-Teilchen ab. Aus Intensitätsgründen bei der Messung von K_∞ jedoch muß man das Po-Präparat dicht auf die Folie legen und sich also auf die Bestimmung von W_0 für ein x beschränken. Wir haben uns aber überlegt, daß sich W_0 nur langsam mit x ändert[23] (etwa 5% im ganzen Variabilitätsbereich von x für Cu). W_0 darf daher bei der Auswertung der Gl. (7) als konstant betrachtet werden.

[23] BÜHRING, WOLFGANG: Diplomarbeit, Heidelberg 1956.

Beim Mo läßt sich aus Intensitätsgründen die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht mit dieser Methode bestimmen. Daher wurde durch zwei Relativmessungen in der normalen Anordnung (Fig. 1) bei voller α-Teilchen-Energie der Mo-Wert an den Cu-Absolutwert angeschlossen. Durch Einschieben von Absorptionsfolien zwischen Mo-Folie und Fenster bei der Messung der Mo-Strahlung, bzw. durch Herabsetzen des Zählgasdrucks bei der Messung der Cu-Strahlung wurde dafür gesorgt, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit in beiden Fällen gleich war.

III. Messungen

Bei den Messungen an Ni und Cu war das Zählrohr mit 673 Torr A + 32 Torr CO_2 gefüllt. Die Fig. 3 a und b zeigen schematisch die gemessenen Spektren. Die oberste Kurve entspricht der vollen Energie der α-Teilchen von 5,3 MeV, die unterste, die zu der Energie 0 gehört, ist als

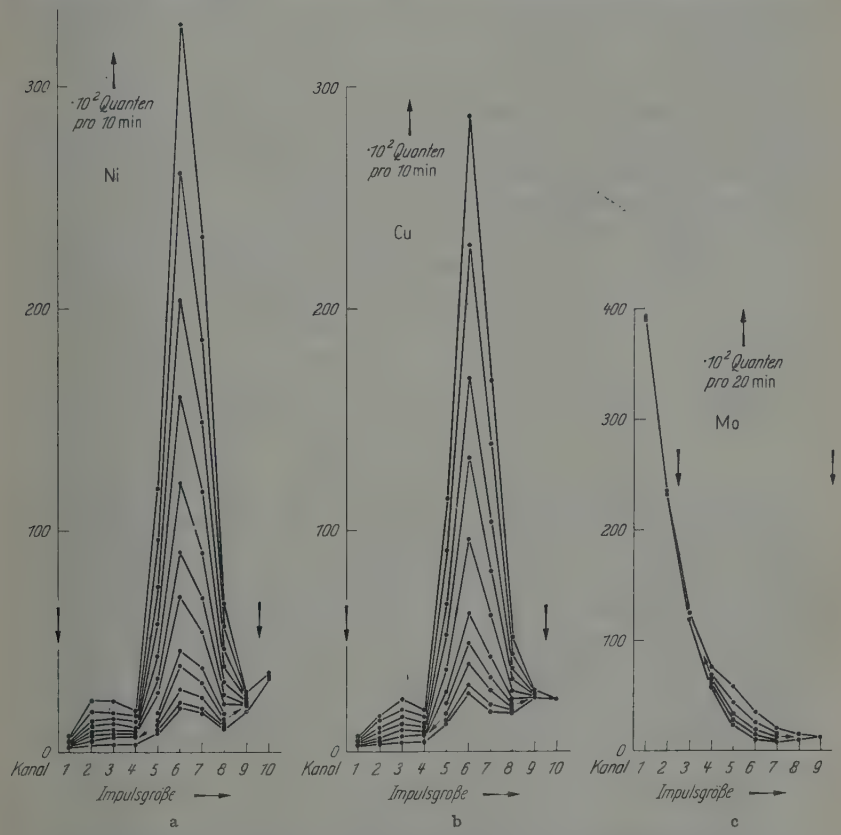


Fig. 3a—c. Anregungsfunktionen: Schematische Impulsspektren für verschiedene Energien (nicht äquidistant) der einfallenden α-Teilchen. Der Nullpunkt der Abszissenachse ist unterdrückt. Die senkrechten Pfeile begrenzen den Bereich des Spektrums, der für die Auswertung benutzt wurde. a Ni, b Cu, c Mo

Nulleffekt von den Spektren abzuziehen. Links neben der Ni- bzw. Cu-K-Linie ist der zugehörige escape peak zu sehen. Für den Nulleffekt sind hauptsächlich die vom Po-Präparat emittierten Pb-L-Röntgenlinien[24] verantwortlich, die entweder direkt in Erscheinung treten (Anstieg rechts) oder Ni- bzw. Cu-Fluoreszenzstrahlung hervorrufen.

Für die Messung der Mo-Anregungsfunktion war das Zählrohr mit 590 Torr Xe + 25 Torr CO_2 gefüllt. Der hohe Untergrund von der viel intensiveren Pb-L-Strahlung des Polonium-Präparates macht sich hier störend bemerkbar (Fig. 3c).

Für die Eichmessungen, d.h. für die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit W_0 wurde das Po-Präparat dicht auf die Folie, in der die Röntgenstrahlung erzeugt wird, gelegt und der Abstand h zwischen Röntgenstrahlenquelle und Zählrohrfenster variiert. Für verschiedene Abstände h wurden aus den Zählraten nach Gl. (8) W_0-Werte berechnet und daraus durch Extrapolation ($h \to \infty$) der wahre Wert der Nachweiswahrscheinlichkeit unserer Apparatur W_0 ermittelt. Es ergab sich $W_0 = 3{,}11\,\%$ für Ni und $W_0 = 3{,}17\,\%$ für Cu.

Die Eichung des Po-Präparates wurde mit einem Fensterzähler mit sorgfältig ausgemessener Blende bei einem Abstand von 30 cm zwischen Blende und Präparat ausgeführt, wobei gleichzeitig die Reichweitenverteilung der α-Strahlen aufgenommen wurde.

Um die Messungen auswerten zu können, gehen wir in Gl. (7) von der Reichweite x der α-Teilchen zur Energie E über und schreiben mit Hilfe der Beziehung $f(E) = dE/\varrho\, dx$ (unter Änderung der mathematischen Bedeutung der Funktionszeichen I und K):

$$I(E) = \frac{K_0(E)}{W_0} - \frac{\mu \overline{\cos\vartheta}}{\varrho\, W_0} \int_0^E K_0(E') \frac{dE'}{f(E')} \tag{9}$$

$$\varrho = \text{Dichte der Folie.}$$

$K_0(E)$ ist die Zählrate dividiert durch die Zahl der einfallenden α-Teilchen. Der Raumwinkel, unter dem die Folie vom Po-Präparat gesehen wird, wurde nach einer Reihenentwicklung für nicht punktförmige Quellen[25] berechnet. Der Übergang von der Dicke des Stickstoff-Absorbers zur Energie der α-Teilchen wurde mit Hilfe der Energie-Reichweite-Beziehung für α-Teilchen in Luft[26] vollzogen. Die dort angegebenen Reichweiten wurden um 1% erhöht entsprechend der Tatsache, daß reiner Stickstoff statt Luft zur Bremsung verwandt wurde[27]. Das Integral wurde graphisch unter Benutzung der Meßwerte ermittelt,

[24] Rubinson, W., u. W. Bernstein: Phys. Rev. **86**, 545 (1952).

[25] Blachman, N.: Nucleonics **1949**, August, 43.

[26] Jesse, W.P., u. J. Sadauskis: Phys. Rev. **78**, 1 (1950).

[27] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Bd. I, Teil 5, S. 318. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952.

Tabelle 1. *Gemittelte Massenschwächungskoeffizienten μ/ϱ bzw. Photoabsorptionskoeffizienten τ/ϱ für Röntgenstrahlung. Relative Intensitäten der K-Linien nach*[28], *τ/ϱ für A nach*[29], *die anderen μ/ϱ und τ/ϱ (teilweise graphisch interpoliert) nach*[30]

Strahlung	μ/ϱ [cm² g⁻¹] Absorber				
	Ni	Cu	Mo	Al	Luft
Ni—K	57,2			58,7	11,18
Cu—K		49,6		47,7	8,94
Mo—K		48,8	19,2	5,00	

Strahlung	τ/ϱ [cm² g⁻¹] Absorber		
	A	C	O_2
Ni—K	139,2	5,26	13,17
Cu—K	112,7	4,25	10,63
Mo—K	12,0	0,43	1,0

wobei für den Energieverlust $f(E)$ der α-Teilchen in den Folien entsprechend umgerechnete Werte für Protonen[31] verwendet wurden. Die Tabelle 1 enthält die in dieser Arbeit benutzten Röntgenabsorptionskoeffizienten. Der zweite Term in Gl. (9) macht höchstens 10% von $I(E)$ aus.

Fig. 4 stellt die Ausbeute $I(E)$ dar. Durch die Meßpunkte läßt sich eine Gerade legen, d.h. es gilt in guter Näherung: $I(E) \sim E^n$ mit den experimentellen Werten $n = 4{,}8$ für Ni, $n = 4{,}8$ für Cu und $n = 5{,}3$ für Mo. Die mittleren statistischen Fehler sind eingezeichnet, wenn sie 2% übersteigen. Von ihrer Größe hängt die Genauigkeit ab, mit der sich die Richtung der Geraden festlegen läßt. Unsere Absoluteichung sollte auf 15% genau sein, so daß die Geraden entsprechend parallel verschoben sein können.

Wir müssen noch darauf eingehen, daß die einfallenden α-Teilchen nicht monoenergetisch sind. E ist (in den betreffenden Gleichungen und Figuren) die Energie der α-Teilchen, die mit der vollen Energie aus dem Präparat austreten und den N_2-Absorber senkrecht durchlaufen. Dadurch daß die α-Teilchen zum Teil schräg laufen, ändert sich der Exponent n nur unwesentlich[23]. Die nicht ideale Energieverteilung des Po-Präparates macht hierfür (bei guten Präparaten) auch wenig aus, beeinflußt dagegen merklich den Absolutwert. Mit Hilfe der experimentellen Anregungsfunktion und des α-Spektrums wurde berechnet, daß

[28] Compton, A.H., u. S.K. Allison: X-Rays in Theorie and Experiment. New York: D. Van Nostrand Company 1951.

[29] Victoreen, J.A.: J. Appl. Phys. **20**, 1141 (1949).

[30] D'Ans, J., u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949.

[31] Allison, S.K., u. S.D. Warshaw: Rev. Mod. Phys. **25**, 779 (1953).

die Werte für $I(E)$ um 12% erhöht werden müssen. In Fig. 4 ist das bereits geschehen. Messungen mit Po-Präparaten verschiedener Energieverteilung der α-Teilchen bestätigten diese Berechnung.

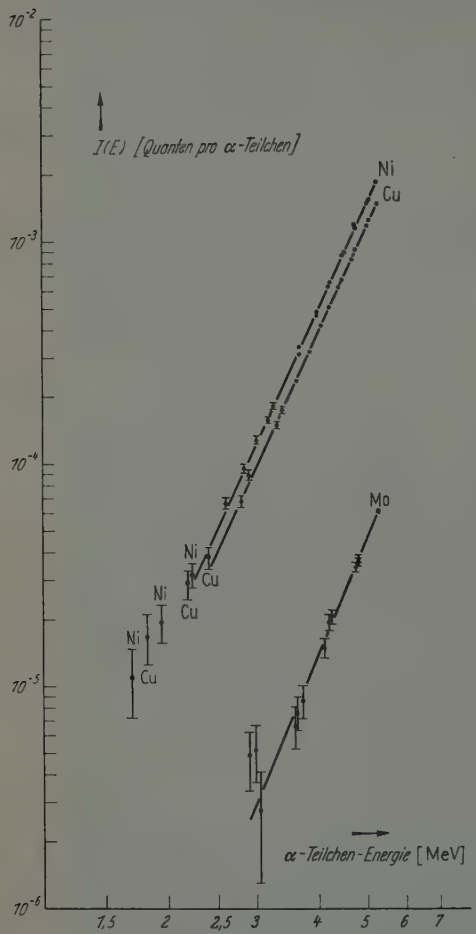


Fig. 4

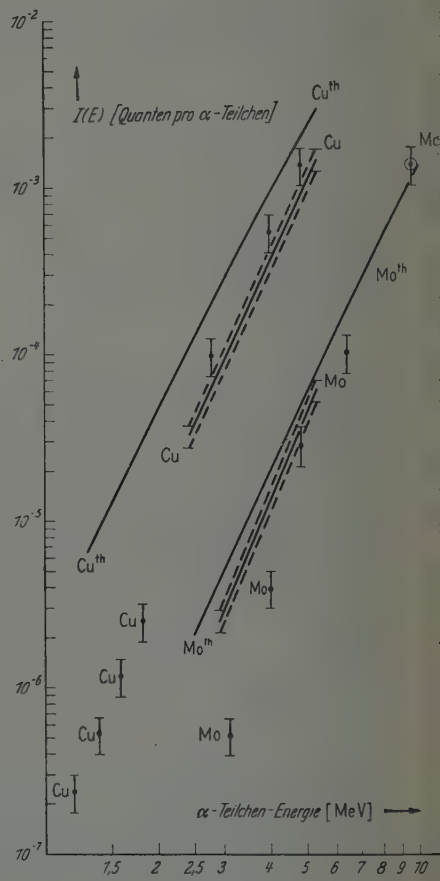


Fig. 5

Fig. 4. Die experimentellen Anregungsfunktionen $I(E)$, (unter Berücksichtigung sämtlicher Korrekturen)

Fig. 5. Anregungsfunktionen $I(E)$ theoretisch (ausgezogene Kurven, th) und experimentell (ausgezogene Geraden mit Angabe des Fehlerbereiches: Verfasser mit α-Teilchen; ⊤: HANSTEEN und MESSELT[21] mit Protonen; ⊖: LEWIS et al.[16] mit Protonen) für Cu und Mo

IV. Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie

Nach der Theorie von HENNEBERG[15] ist der Wirkungsquerschnitt σ für die Emission der Röntgen-K-Strahlung in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden α-Teilchen gegeben durch

$$\sigma(E) = 1{,}408 \cdot 10^{-15}\, \omega_K\, (Z^4 \Theta)^{-1}\, \Phi_0(\eta) \quad [\mathrm{cm}^2]. \tag{10}$$

Dabei ist ω_K die K-Fluoreszenzausbeute (Werte nach BURHOP[32]), Z die Ordnungszahl und Θ das Verhältnis der wirklichen zur idealen K-Ionisierungsenergie

$$\Theta = \frac{E_K\,[\mathrm{eV}]}{13{,}53 Z^2} \tag{11}$$

der betreffenden Bremssubstanz und $\Phi_0(\eta)$ eine dimensionslose Funktion:

$$\Phi_0(\eta) = 0{,}1 \exp\left(-\frac{4\eta}{1+\eta}\right)\left\{\frac{4\eta}{1+\eta}\right\}^4 \left\{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{4\eta}{1+\eta}\right) + \cdots\right\} \tag{12}$$

mit

$$\eta = \frac{4\,E m}{E_K\, M \Theta}, \tag{13}$$

M = reduzierte Masse des α-Teilchens, m = Elektronenmasse.

In Fig. 5 werden die hiernach ausgerechneten Ausbeuten mit unseren experimentellen Ergebnissen* verglichen. Außerdem haben wir einige Meßwerte für Protonen von anderen Autoren[16, 21] umgerechnet (was einfach auf eine Änderung der Koordinatenmaßstäbe hinauskommt, wenn man die Richtigkeit der Theorie voraussetzt) und ebenfalls eingezeichnet. Bei großen Energien zeigen die Meßwerte für Protonen und α-Teilchen Übereinstimmung, weichen aber deutlich von der Theorie ab. Bei kleineren Energien werden diese Abweichungen noch größer. Deshalb ist es nicht erstaunlich, daß dort die experimentellen Werte für α-Teilchen und Protonen nicht mehr übereinstimmen, da ja für die Umrechnung der Protonen-Messung beim Übergang zu α-Teilchen die Richtigkeit der Theorie vorausgesetzt wurde.

Es ist anzunehmen, daß die Abweichungen auf die in der Theorie gemachten Näherungen zurückzuführen sind.

Herrn Dr. JOACHIM HEINTZE danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Mitteln.

---

* Die Ni-Werte sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen. Die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment sind dort fast die gleichen wie beim Cu.

[32] BURHOP, E.H.S.: J. Phys. Radium **16**, 625 (1955).

Autorenverzeichnis des 148. Bandes

BARTH, N., Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Mangan. S. 646.

BECKER, C. H., Radiation magnetization. S. 391.

BOETERS, K.-E. s. GOBRECHT, H. und F. NIEMECK. S. 281.

BOCCHIERI, P., und A. LOINGER, Einige Bemerkungen über die Frage der verborgenen Parameter. S. 308.

BÜLOW, H., Elektronenbeugungsaufnahmen von neuartigen Zinn—Wismut-Legierungen. S. 321.

BÜHRING, W., und O. HAXEL, Anregung der Röntgen-K-Strahlung von Ni, Cu und Mo durch Po^{210}-α-Teilchen. S. 653.

BURMEISTER, J., Der Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Einkristallen mit Kalziumchloridzusatz. S. 402.

DAVIS, W. R., Über „starke" und „quasistarke" Erhaltungssätze allgemein kovarianter Feldtheorien und ihre allgemeinen differenziellen Identitäten. S. 1.

DOFFIN, H., und H. KULENKAMPFF, Untersuchungen zur Richtungsverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung. S. 496.

ECKER, G., Das Mikrofeld in Gesamtheiten mit Coulombscher Wechselwirkung. S. 593.

FEYERABEND, P. K., Zur Quantentheorie der Messung. S. 551.

FUCKS, W., und K. TESCH, Elektrische Leitfähigkeit in Elektrolyten bei hohen Feldstärken. Grenzeffekt. Höhere Konzentrationen. S. 53.

GOBRECHT, H., und H. HAMISCH, Zur Feldstärkeabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Seleneinkristallen. S. 218.

GOBRECHT, H., H. HAMISCH und A. TAUSEND, Der piezoelektrische Effekt beim Selen. S. 209.

— F. NIEMECK und K.-E. BOETERS, Über die Wirkung verschiedener Gase und Dämpfe auf die Halbleitereigenschaften aufgedampfter Bleiselenidschichten. S. 281.

GRIEM, H., Über den Stark-Effekt der Balmer-Linien, emittiert aus einem Wasserstoffkanalstrahl im inhomogenen elektrischen Feld. S. 374.

HAAS, R., Untersuchungen über den Energieverlust langsamer Elektronen in Stickstoff. S. 177.

HÄFELE, H. G., Analyse von ultraroten Absorptionsspektren verschiedener Nitrat-Kristalle im Rahmen des Einzellen-Modells. S. 262.

HAMISCH, H. s. GOBRECHT, H. und A. TAUSEND. S. 209.

— s. GOBRECHT H. S. 218

HAUG, A., Zur Einführung der Wechselwirkungsglieder bei polaren und nichtpolaren Festkörpern. S. 504.

— und A. SCHÖNHOFER, Energiebandaufspaltungen und Zwischenbandterme bei Verschiebung von Gitteratomen im Festkörper. S. 513.

HAXEL, O. s. BÜHRING, W. S. 653.

HEILAND, G., Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. S. 15.

— Zur Theorie der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche von Halbleitern. S. 28.

HEINTZE, J., Nachweis der Polarisation der β-Teilchen von $Sr^{90} + Y^{90}$. S. 560.

HELLWEGE, K.-H., U. JOHNSEN, H. G. KAHLE und G. SCHAACK, Zeeman-Effekt und Kristallfeld des hexagonalen Europiumäthylsulfats. S. 112.

HOFFMANN, K.-W., Zur Isomerie von ^{114}Indium. S. 298.
— Die Lichtausbeute von Anthracen für Elektronen von 20 bis 160 keV. S. 303.
HORTON, G. K., Zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten kubischer Gitter. S. 236.
JOHNSEN, U. s. HELLWEGE, K.-H., H. G. KAHLE und G. SCHAACK. S. 112.
KAEPPELER, H. J., Zum Problem des Energietransports in chemisch reagierenden Plasmen. S. 425.
KAHLE, H. G. s. HELLWEGE, K.-H., U. JOHNSEN und G. SCHAACK. S. 112.
KELLER, M. s. MÖLLENSTEDT, G. S. 34.
KERN, E., Die Bestimmung der optischen Konstanten von Neodym im sichtbaren Spektralgebiet und im nahen Ultrarot. S. 38.
KLUCKOW, R., Zur Messung des zeitlichen Anstiegs des Stromes beim statischen Durchschlag. S. 564.
KOHLER, M., Invariante Flächen der Elektrodynamik. S. 443.
KOPPE, H., Der Grundzustand eines Elektronengases. S. 135.
KULENKAMPFF, H. s. DOFFIN, H. S. 496.
LOINGER, A. s. BOCCHIERI, P. S. 308.
MANG, H. J., Zur Theorie des α-Zerfalls (insbesondere der Kerne in der Umgebung von Pb^{208}). S. 582.
MARSCHALL, H., und TH. SCHMIDT, Eine Bemerkung zur Häufigkeit der durch μ-Mesonen katalysierten Kernprozesse in flüssigem Wasserstoff. S. 233.
MATARÉ, H. F., and H. A. R. WEGENER, Oriented growth and definition of medium angle semiconductor bicrystals. S. 631.
MATEJEC, R., Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Halogensilber-Einkristallen. S. 454.
MEISSNER, W., Supraleiter im Magnetfeld beim Durchgang durch das kritische Temperatur-Feld-Gebiet. S. 607.
MEYER, G., Über die Abhängigkeit der charakteristischen Energieverluste von Temperatur und Streuwinkel. S. 61.
MÖLLENSTEDT, G., und M. KELLER, Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials. S. 34.
MÜSER, H. A., Thermodynamische Behandlung von Elektronenprozessen in Halbleiter-Randschichten. S. 380.
NÄBAUER, M., Theoretische Untersuchungen über die Stabilität einer zylindrischen Phasengrenzfläche zwischen Supra- und Normalleiter im zirkularen Magnetfeld. A. Verhalten bei virtuellen, infinitesimalen, räumlich periodischen Wellungen der Grenzfläche. S. 612.
NEDOLUHA, A., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien. S. 248.
NIEMECK, F. s. GOBRECHT, H. und K.-E. BOETERS. S. 281.
PETERS, B., Über die Anwendbarkeit der Be^{10}-Methode zur Messung kosmischer Strahlungsintensität und der Ablagerungsgeschwindigkeit von Tiefseesedimenten vor einigen Millionen Jahren. S. 93.
PETZOLD, J., Zur Deutung fünfdimensionaler Feldgleichungen. S. 192.
RAYCHAUDHURI, A., Electronic energy bands in model three dimensional lattices. S. 435.
REIK, H. G., Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. I. Einkomponentensysteme. S. 156.
— Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. II. Mehrkomponentensysteme. S. 333.
REIMER, L., Untersuchung der magnetischen Eigenschaften aufgedampfter Eisenschichten mit Hilfe des Faraday-Effektes. S. 527.
RICHTER, E., Die Theorie magnetohydrodynamischer Wellen bei Verwendung des Energie-Impuls-Tensors von ABRAHAM. S. 253.
SCHAACK, G. s. HELLWEGE, K.-H., U. JOHNSEN und H. G. KAHLE. S. 112.
SCHMIDT, H.-W., Abbremsung schneller Neutronen in Medien mit hoher Ordnungszahl. S. 128.
— G. Zwei Versuche zum elektromechanischen Verhalten von Bariumtitanatkeramik im Curie-Gebiet. S. 314.
— TH. s. MARSCHALL, H. S. 233.

SCHÖNHOFER, A. s. HAUG, A. S. 513.
SCHÖPF, H.-G., Die Energiestromgeschwindigkeit im elektromagnetischen Feld. S. 417.
SCHÜCKING, E., Nichtstatische kugelsymmetrische Lösungen der Vakuumfeldgleichungen in der erweiterten Gravitationstheorie. S. 72.
SRIVASTAVA, G. P., Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region. S. 242.
TAUSEND, A. s. GOBRECHT, H. und H. HAMISCH. S. 209.
TESCH, K. s. FUCKS, W. S. 53.
VOGEL, J. K., Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen. S. 355.
WEGENER, H. A. R. s. MATARÉ, H. F. S. 631.
ZĂGĂNESCU, M., Über die hereditäre Elektrodynamik. S. 508.
ZICKENDRAHT, W., Doppelte Coulomb-Anregung bei der Streuung von Kernen an Kernen. S. 333.

Postverlagsort Berlin

APR 22 1957

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

148. BAND, 1. HEFT
MIT 40 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 4. MÄRZ 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d.h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG
Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27 901

Inhalt

Seite

DAVIS, W. R., Über „starke" und „quasi-starke" Erhaltungssätze allgemein kovarianter Feldtheorien und ihre allgemeinen differenziellen Identitäten. (Eingegangen am 29. November 1956) 1

HEILAND, G., Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. November 1956) 15

HEILAND, G., Zur Theorie der Anreicherungsrandschicht an der Oberfläche von Halbleitern. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 14. November 1956) 28

MÖLLENSTEDT, G., und M. KELLER, Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Dezember 1956) 34

KERN, E., Die Bestimmung der optischen Konstanten von Neodym im sichtbaren Spektralgebiet und im nahen Ultrarot. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Dezember 1956) 38

FUCKS, W., und K. TESCH, Elektrische Leitfähigkeit in Elektrolyten bei hohen Feldstärken. Grenzeffekt. Höhere Konzentrationen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Dezember 1956) 53

MEYER, G., Über die Abhängigkeit der charakteristischen Energieverluste von Temperatur und Streuwinkel. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Dezember 1956) 61

SCHÜCKING, E., Nichtstatische kugelsymmetrische Lösungen der Vakuumfeldgleichungen in der erweiterten Gravitationstheorie. (Eingegangen am 17. Dezember 1956) 72

PETERS, B., Über die Anwendbarkeit der Be^{10}-Methode zur Messung kosmischer Strahlungsintensität und der Ablagerungsgeschwindigkeit von Tiefseesedimenten vor einigen Millionen Jahren. (Eingegangen am 27. Dezember 1956) 93

HELLWEGE, K.-H., U. JOHNSEN, H. G. KAHLE und G. SCHAACK, Zeeman-Effekt und Kristallfeld des hexagonalen Europiumäthylsulfats. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. November 1956) 112

SCHMIDT, H.-W., Abbremsung schneller Neutronen in Medien mit hoher Ordnungszahl. (Eingegangen am 21. Dezember 1956) 128

Postverlagsort Berlin

MAY 13 1957

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

148. BAND, 2. HEFT
MIT 47 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT
(ABGESCHLOSSEN AM 3. APRIL 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 27 901

Inhalt

Seite

Porträt CH. GERTHSEN, * 21. November 1894 — † 8. Dezember 1956

KOPPE, H., Der Grundzustand eines Elektronengases. (Eingegangen am 18. Januar 1957) 135

REIK, H. G., Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. I. Einkomponentensysteme. (Eingegangen am 19. Januar 1957) 156

HAAS, R., Untersuchungen über den Energieverlust langsamer Elektronen in Stickstoff. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Januar 1957) . 177

PETZOLD, J., Zur Deutung fünfdimensionaler Feldgleichungen. (Eingegangen am 30. November 1956) 192

GOBRECHT, H., H. HAMISCH und A. TAUSEND, Der piezoelektrische Effekt beim Selen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. Dezember 1956) . 209

GOBRECHT, H., und H. HAMISCH, Zur Feldstärkeabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Seleneinkristallen. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Januar 1957) 218

MARSCHALL, H., und TH. SCHMIDT, Eine Bemerkung zur Häufigkeit der durch μ-Mesonen katalysierten Kernprozesse in flüssigem Wasserstoff. (Eingegangen am 11. Februar 1957) 233

HORTON, G. K., Zur Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten kubischer Gitter. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 31. Dezember 1956) 236

SRIVASTAVA, G. P., Electric susceptibility of ethyl chloride in the centimetre region. With 3 figures in the text. (Eingegangen am 19. Januar 1957) . . 242

NEDOLUHA, A., Zur Theorie der elektrischen Leitfähigkeit anisotroper inhomogener Medien. (Eingegangen am 8. Januar 1957) 248

RICHTER, E., Die Theorie magnetohydrodynamischer Wellen bei Verwendung des Energie-Impuls-Tensors von ABRAHAM. (Eingegangen am 20. Februar 1957) 253

HÄFELE, H. G., Analyse von ultraroten Absorptionsspektren verschiedener Nitrat-Kristalle im Rahmen des Einzellen-Modells. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Januar 1957) 262

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

JUN 18 1957

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

148. BAND, 3. HEFT
MIT 72 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT
(ABGESCHLOSSEN AM 8. MAI 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27 901

Inhalt

Seite

GOBRECHT, H., F. NIEMECK und K.-E. BOETERS, Über die Wirkung verschiedener Gase und Dämpfe auf die Halbleitereigenschaften aufgedampfter Bleiselenidschichten. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. Januar 1957) 281

HOFFMANN, K.-W., Zur Isomerie von ^{114}Indium. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Januar 1957) 298

HOFFMANN, K.-W., Die Lichtausbeute von Anthracen für Elektronen von 20 bis 160 keV. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Januar 1957) 303

BOCCHIERI, P., und A. LOINGER, Einige Bemerkungen über die Frage der verborgenen Parameter. (Eingegangen am 11. Januar 1957) 308

SCHMIDT, G., Zwei Versuche zum elektromechanischen Verhalten von Bariumtitanatkeramik im Curie-Gebiet. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. Februar 1957) 314

BÜLOW, H., Elektronenbeugungsaufnahmen von neuartigen Zinn—Wismut-Legierungen. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Januar 1957) 321

REIK, H. G., Die Thermodynamik irreversibler Prozesse als Näherung der Enskogschen Gastheorie. II. Mehrkomponentensysteme. (Eingegangen am 4. März 1957) 333

VOGEL, J. K., Über den Nachweis einzelner Elektronenlawinen und ihrer Sekundärprozesse in Gasen. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Februar 1957) 355

GRIEM, H., Über den Stark-Effekt der Balmer-Linien, emittiert aus einem Wasserstoffkanalstrahl im inhomogenen elektrischen Feld. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Februar 1957) 374

MÜSER, H. A., Thermodynamische Behandlung von Elektronenprozessen in Halbleiter-Randschichten. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Februar 1957) 380

BECKER, C. H., Radiation magnetization. With 6 Figures in the text. (Eingegangen am 25. Februar 1957) 391

BURMEISTER, J., Der Einfluß einer plastischen Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Einkristallen mit Kalziumchloridzusatz. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Januar 1957) . . . 402

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

- chem

Postverlagsort Berlin

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

148. BAND, 4. HEFT
MIT 41 FIGUREN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 22. JUNI 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z.
Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30, Tel. 27 901

Inhalt

Seite

SCHÖPF, H.-G., Die Energiestromgeschwindigkeit im elektromagnetischen Feld. (Eingegangen am 5. Dezember 1956) 417

KAEPPELER, H. J., Zum Problem des Energietransports in chemisch reagierenden Plasmen. (Eingegangen am 4. April 1957) 425

RAYCHAUDHURI, A., Electronic energy bands in model three dimensional lattices. (Eingegangen am 25. Februar 1957) 435

KOHLER, M., Invariante Flächen der Elektrodynamik. (Eingegangen am 9. April 1957) 443

MATEJEC, R., Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Halogensilber-Einkristallen. Mit 19 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Februar 1957) . 454

DOFFIN, H., und H. KULENKAMPFF, Untersuchungen zur Richtungsverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. März 1957) 496

HAUG, A., Zur Einführung der Wechselwirkungsglieder bei polaren und nichtpolaren Festkörpern. (Eingegangen am 11. April 1957) 504

ZĂGĂNESCU, M., Über die hereditäre Elektrodynamik. (Eingegangen am 28. Januar 1957) 508

HAUG, A., und A. SCHÖNHOFER, Energiebandaufspaltungen und Zwischenbandterme bei Verschiebung von Gitteratomen im Festkörper. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. April 1957) 513

REIMER, L., Untersuchung der magnetischen Eigenschaften aufgedampfter Eisenschichten mit Hilfe des Faraday-Effektes. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 11. April 1957) 527

ZICKENDRAHT, W., Doppelte Coulomb-Anregung bei der Streuung von Kernen an Kernen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. April 1957) . 333

Postverlagsort Berlin

SEP 4 1957

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

STERLING CHEMISTRY LIBRARY

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

O. HAXEL UND J. HANS D. JENSEN

148. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 41 FIGUREN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT
(ABGESCHLOSSEN AM 22. JULI 1957)

SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1957

Z. Physik

Zeitschrift für Physik

Begründet 1920. Herausgegeben unter Mitwirkung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft von *K. Scheel* und *H. Geiger*, ab Bd. 124—141 (1947—1955) von *M. v. Laue* und *R. W. Pohl*. Ab Band 129 unter Mitwirkung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften herausgegeben. Band 1—4 (1921): Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. Ab Band 5: Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Physik"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials. Der Preis des Bandes beträgt DM 62.—.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Manuskriptsendungen sind zu richten an einen der Herren Herausgeber:

Professor Dr. O. Haxel, Heidelberg, Philosophenweg 12, II. Physikalisches Institut der Universität;

Professor Dr. J. Hans D. Jensen, Heidelberg, Philosophenweg 16, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Autorenkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich.

Springer-Verlag OHG

Berlin W 35, Reichpietschufer 20, Tel. 24 92 51,
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30, Tel. 27 901

Inhalt

Seite

Porträt W. Lenz, * 8. Februar 1888 — † 30. April 1957

Feyerabend, P. K., Zur Quantentheorie der Messung. (Eingegangen am 6. Mai 1957) 551

Heintze, J., Nachweis der Polarisation der β-Teilchen von $Sr^{90} + Y^{90}$. (Eingegangen am 25. Mai 1957) 560

Kluckow, R., Zur Messung des zeitlichen Anstiegs des Stromes beim statischen Durchschlag. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. April 1957) 564

Mang, H. J., Zur Theorie des α-Zerfalls (insbesondere der Kerne in der Umgebung von Pb^{208}). Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 23. April 1957) 582

Ecker, G., Das Mikrofeld in Gesamtheiten mit Coulombscher Wechselwirkung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. April 1957) 593

Meissner, W., Supraleiter im Magnetfeld beim Durchgang durch das kritische Temperatur-Feld-Gebiet. (Eingegangen am 3. April 1957) 607

Näbauer, M., Theoretische Untersuchungen über die Stabilität einer zylindrischen Phasengrenzfläche zwischen Supra- und Normalleiter im zirkularen Magnetfeld. A. Verhalten bei virtuellen, infinitesimalen, räumlich periodischen Wellungen der Grenzfläche. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. April 1957) 612

Mataré, H. F., and H. A. R. Wegener, Oriented growth and definition of medium angle semiconductor bicrystals. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 31. Dezember 1956) 631

Barth, N., Supraleitung aufgedampfter Bleischichten mit Zusatz von Mangan. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. Mai 1957) 646

Bühring, W., und O. Haxel, Anregung der Röntgen-K-Strahlung von Ni, Cu und Mo durch Po^{210}-α-Teilchen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Mai 1957) 653

Autorenverzeichnis 662

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO
3 8198 318 811 765